

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

SILVIANA ROSSO

**PREDIÇÃO DAS PROPRIEDADES DE *Eucalyptus grandis*
Maiden POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO
PRÓXIMO**

CURITIBA

2010

SILVIANA ROSSO

**PREDIÇÃO DAS PROPRIEDADES DE *Eucalyptus grandis*
Maiden POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO
PRÓXIMO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do Título de Doutor(a) em Engenharia Florestal.

Comitê de Orientação:
Prof^a. Dr^a. Graciela I. B. de Muñiz.
Dr. Jorge L. M. de Matos
Dr. Ivan Tomaselli

CURITIBA

2010

Ficha catalográfica elaborada por Deize C. Kryczyk Gonçalves – CRB 1269/PR

Rosso, Silvana

Predição das propriedades de *Eucalyptus grandis* Maiden por espectroscopia no infravermelho próximo- 2010.

125 fls. : il.

Orientadores: Prof.^a Dr.^a Graciela I. B. de Muñiz

Prof. Dr. Jorge L. M. de Matos

Prof. Dr. Ivan Tomaselli

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal. Defesa: Curitiba, 29/10/2010.

Área de concentração: Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais

1. Madeira - Propriedades. 2. *Eucalyptus grandis* - Propriedades. 3. Espectroscopia de infravermelho. 4. Teses. I. Muñiz, Graciela I. B. de. II. Matos, Jorge L. M. de. III. Tomaselli, Ivan. IV. Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal. V. Título.

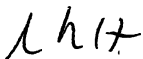
CDD – 634.9

CDU – 634.0.811.1


PARECER

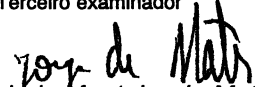
Defesa nº. 851

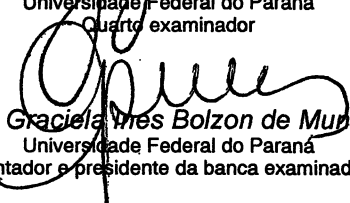
A banca examinadora, instituída pelo colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, do Setor de Ciências Agrárias, da Universidade Federal do Paraná, após arguir o(a) doutorando(a) *Silviana Rosso* em relação ao seu trabalho de tese intitulado "**PREDIÇÃO DAS PROPRIEDADES DE *Eucalyptus grandis* Maiden POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO**", é de parecer favorável à **APROVAÇÃO** do(a) acadêmico(a), habilitando-o(a) ao título de *Doutor* em Engenharia Florestal, área de concentração em **TECNOLOGIA E UTILIZAÇÃO DE PRODUTOS FLORESTAIS**.


Dr. Clovis Roberto Haselein
Universidade Federal de Santa Maria
Primeiro examinador


Dr. Fernanda de Castilhos
Universidade Federal do Paraná
Segundo examinador


Dr. Silvana Nisgoski
Universidade Federal do Paraná
Terceiro examinador


Dr. Jorge Luis Monteiro de Matos
Universidade Federal do Paraná
Quarto examinador


Dr. Graciela Ines Bolzon de Muniz
Universidade Federal do Paraná
Orientador e presidente da banca examinadora



Curitiba, 29 de outubro de 2010.


Setsuo Iwakiri
Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal
João Carlos Garzel Leodoro da Silva
Vice-coordenador do curso

AGRADECIMENTOS

A Deus.... por tudo e por colocar Muitos Anjos no meu caminho!!!!

A Prof^a. Dr^a. Graciela I.B. de Muniz por toda a paciência, carinho, amizade, apoio e por acreditar quando ninguém acredita e pelos ensinamentos ao longo destes anos, MUITO OBRIGADA!!!

Ao Prof. Dr. Jorge Matos, pela orientação, amizade, pelo exemplo de profissional, MUITO OBRIGADA!!!

Ao Prof. Dr. Clóvis Haselein do PPGEF/ UFSM pela amizade, atenção, orientação e pelos ensinamentos desde a graduação, MUITO OBRIGADA!!!

Aos amigos e colegas do Curso de Pós-Graduação da UFPR, Érika, Valcineide, Marina, Rosilane, Clarisse, Lucas, Merielen, Mayara e Livia, que dividiram comigo as angústias e as alegrias desta jornada.

A Mayara e Paulo Ricardo que me ajudaram a dar forma a este trabalho, obrigada pela ajuda e pelo exemplo de dedicação.

A todos os Professores e ao Programa de pós-graduação em Engenharia Florestal da UFPR.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

Ao PPGEF da UFPR pela oportunidade.

Aos funcionários da UFPR, UFSM e da UNIPAMPA – São Gabriel.

Aos colegas do LPF/UFSM, Karina Soares Modes, Rafael Beltrame, Ediane Buligon e Renata, muito obrigada pela ajuda nas amostras, análises e principalmente pela amizade desinteressada, companheirismo e pelo maravilhoso convívio de sempre.

Aos meus colegas da UNIPAMPA – CAMPUS SÃO GABRIEL, principalmente: Eliane, Ana Caroline, Cibele, Nara, Ana Paula, Bruna, Alexandra, Silvane, Celi, Rosenara, Márcia, Frederico, Pagel, Adriano, Victor, Quélen, Analia e Ricardo, obrigada pelo apoio. A minha Chefia: Diretor Prof. Dr. Ricardo Gunski e Coordenadora Acadêmica Prof^a Dr. Nara Rejane Zamberlam dos Santos, muito obrigada pela força, pelas liberações inesperadas, pela confiança neste trabalho e nos demais trabalhos no Campus.

Aos meus bolsistas da UNIPAMPA, Gabriela e Alex, muito obrigada!!!

A minha família que sempre esteve presente. Ao Marcos pelo amor, carinho, incentivo e paciência. Foi por vocês que não desisti desta empreitada. Muito obrigada!!

*“Foi o tempo que perdeste com a tua rosa, que fez
tua rosa tão importante.”*

Antoine de Saint-Exupéry

RESUMO

Com a realização do presente estudo procurou-se avaliar o potencial da tecnologia NIRS para avaliar a resistência da madeira quanto a flexão estática e massa específica para *Eucalyptus grandis* aos 27 anos de idade, implantados em espaçamento 3 x 2 m . A espectroscopia no infravermelho próximo (NIR – *Near Infrared Spectroscopy*) é uma técnica de avaliação não destrutiva, considerada rápida, que não necessita de preparo do material, ou seja, pequenas amostras são suficientes, as amostras podem ser reaproveitadas para outros testes e aplicáveis em produtos cujas moléculas contenham, principalmente, ligações C-H, O-H, N-H, S-H ou C=O. Para avaliar o potencial da técnica NIR, foram feitas análises de referência, baseados em testes laboratoriais seguindo normas para a execução do teste de flexão estática e massa específica. Em seguida foram realizadas leituras das amostras (face RD, TG e TR), no NIR para realizar a calibração de modelos correlacionadas às amostras de referencia. As calibrações para predizer as características físicas e mecânicas da madeira foram ajustadas a partir de 224 amostras pela face RD, que segundo a literatura é a que apresenta os melhores valores para as correlações. As calibrações para a estimativa das propriedades da madeira dessas árvores apresentam modelos ajustados por regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS) a partir dos espectros originais apresentaram bons coeficientes de correlação para a estimativa da elasticidade e da resistência ao módulo de ruptura e para a massa específica a 0% da madeira de *Eucalyptus grandis* ($R^2_{cal}= 0,66$, $R^2_{val}= 0,65$, RDP= 1,78 para MOE, $R^2_{cal}= 0,63$, $R^2_{val}= 0,43$, RDP= 1,40 para MOR, $R^2_{cal}= 0,78$, $R^2_{val}= 0,74$, RDP= 2,29 para ME0%).

Palavras-chave: Infravermelho próximo, Propriedades da madeira, Eucaliptus.

ABSTRACT

This study sought to evaluate the NIRS technology potential to assess the wood resistance regarding to bending and density for 27 years old *Eucalyptus grandis* W. Mill ex Maiden population planted in a 3 x 2 m spacing. The near-infrared spectroscopy (NIR) is a non destructive and fast evaluation technique that requires no material preparation so small samples are sufficient to be reused in other tests and applicable in products whose molecules contain mainly C-H, O-H, N-H, S-H or C=O bonds. To assess the NIR technique potential reference analysis were made based in laboratory tests following the standards for bending and density static test. The reading of samples were taken (RD, TG and TR face) in NIR to perform the models calibration correlated to the reference samples. Calibration to predict the physical and mechanical wood characteristics were adjusted from 224 samples by RD face, which according the literature shows the superior correlation values. The wood properties calibration of these trees showed adjusted partial least squares (PLS) regression models from the original spectra presented fine correlation coefficients for the elasticity and resistance estimate to the rupture module and specific mass in 0% *E. grandis* wood ($R^2_{cal}= 0,66$, $R^2_{val}= 0,65$, RDP= 1,78 for MOE, $R^2_{cal}= 0,63$, $R^2_{val}= 0,43$, RDP= 1,40 for MOR, $R^2_{cal}= 0,78$, $R^2_{val}= 0,74$, RDP= 2,29 for ME0%).

Keywords: near-infrared, wood properties, *Eucalyptus*.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1	CURVA CARACTERÍSTICA RELACIONANDO CARGA/DEFORMAÇÃO, NUM ENSAIO DE FLEXÃO ESTÁTICA EM MADEIRA OU DERIVADOS.....	30
FIGURA 2	ESPECTROS DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO DA MADEIRA DE <i>Eucalyptus</i> E REGIÕES DE SOBREPOSIÇÃO E COMBINAÇÃO DAS BANDAS DE ABSORÇÃO.....	37
FIGURA 3	ESQUEMA DE UM ESPECTROFOTÔMETRO.....	43
FIGURA 4	ESPECTRO: GRÁFICO DE ABSORBÂNCIA X COMPRIMENTO DE ONDA GERADO PELO ESPECTROFOTÔMETRO.....	43
FIGURA 5	ESPECTROS DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO DAS MADEIRAS DE <i>Eucalyptus</i> e <i>Pinus</i>	51
FIGURA 6	CONSTRUÇÃO DA MATRIZ X A PARA CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA.....	53
FIGURA 7	BASE DO MÉTODO DO PRÉ-TRATAMENTO DE CORREÇÃO DE ESPALHAMENTO MULTIPLICATIVO (MSC). ..	61
FIGURA 8	ESQUEMA DE CORPOS DE PROVA PARA OS ENSAIOS DE FLEXÃO ESTÁTICA.....	73
FIGURA 9	ESQUEMA DE RETIRADA DOS CORPOS DE PROVA DE FLEXÃO ESTÁTICA DOS PRANCHÕES CENTRAIS.....	73
FIGURA 10	ESQUEMA DO ENSAIO DE FLEXÃO PELA NORMA ASTM D 143, onde; b= base, h= altura, e L= vão entre os apoios com distância fixa de 36 cm.....	74
FIGURA 11	ESQUEMA QUE DEMONSTRA COMO SERÁ AVALIADO O CORPO DE PROVA NO NIR, UTILIZANDO UMA AMOSTRA DE CADA CORPO DE PROVA DE FLEXÃO ESTÁTICA JÁ TESTADO.....	76
FIGURA 12	ESPECTROFOTÔMETRO UTILIZADO NA COLETA DOS ESPECTROS.....	77
FIGURA 13	COLETA DOS ESPECTROS DA MADEIRA DE <i>Eucalyptus grandis</i>	88
FIGURA 14	ESPECTROS DE ABSORBÂNCIA DA MADEIRA DE <i>Eucalyptus grandis</i> AOS 27 NOS DE IDADE.....	88
FIGURA 15	ESPECTROS DE ABSORBÂNCIA PARA MADEIRA MACIÇA DE <i>Eucalyptus grandis</i> TRATADOS POR SNV + PRIMEIRA DERIVADA.....	89
FIGURA 16	ESPECTROS NIRS PARA MADEIRA DE <i>Eucalyptus grandis</i> PARA AS FACES RADIAL, TANGENCIAL E TRANSVERSAL..	89
FIGURA 17	ESPECTROS NIRS PARA DUAS AMOSTRAS DE MADEIRA DE <i>Eucalyptus grandis</i> PARA A FACE RADIAL NAS POSIÇÕES CASCA E MEDULA.....	90
FIGURA 18	ESPECTROS DIVIDIDOS EM REGIÕES DE OCORRÊNCIA DE GRUPOS DE COMPOSTOS.....	91
FIGURA 19	PCA MOSTRANDO DIFERENÇAS NOS ESPECTROS MEDIDOS EM DIFERENTES FACES DA MADEIRA (RD, TG E TR).....	92

FIGURA 20	VALORES DE MASSA ESPECÍFICA MEDIDOS POR MÉTODOS TRADICIONAIS E PREDITOS POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO.....	98
FIGURA 21	VALORES DE MÓDULO DE ELASTICIDADE MEDIDOS POR MÉTODO TRADICIONAL E VALORES PREDITOS POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO.....	101
FIGURA 22	VALORES DE MÓDULO DE RUPTURA MEDIDOS POR MÉTODO TRADICIONAL E VALORES PREDITOS POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO.....	103

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	REGIÃO DO INFRAVERMELHO DE INTERESSE PARA ANÁLISES QUÍMICAS.....	39
TABELA 2	ANÁLISE ESTATÍSTICA DESCRITIVA PARA AS PROPRIEDADES DE FLEXÃO ESTÁTICA (MOR, MOE) E MASSA ESPECÍFICA PARA <i>Eucalyptus grandis</i> AOS 27 ANOS DE IDADE.....	81
TABELA 3	VALORES MÉDIOS ENCONTRADOS PARA A MASSA ESPECÍFICA PARA ALGUMAS ESPÉCIES DE <i>Eucalyptus</i>	81
TABELA 4	ANÁLISE ESTATÍSTICA DESCRITIVA PARA AS PROPRIEDADES DE FLEXÃO ESTÁTICA (MOR, MOE) PARA <i>Eucalyptus grandis</i> AOS 27 ANOS DE IDADE..	85
TABELA 5	VALORES MÉDIOS ENCONTRADOS PARA A RESISTÊNCIA A FLEXÃO ESTÁTICA (MOE E MOR) PARA ALGUMAS ESPÉCIES DE <i>Eucalyptus</i>	85
TABELA 6	RESUMO DAS PREDIÇÕES DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DA MADEIRA.....	92
TABELA 7	CALIBRAÇÕES PARA ME0% (FACE RADIAL).....	95
TABELA 8	CALIBRAÇÕES PARA MOE (FACE RADIAL).....	99
TABELA 9	CALIBRAÇÕES PARA MOR (FACE RADIAL).....	102

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM - *American Society for Testing and Materials Standards*.

CPs – Componentes Principais

DRIFTS – *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectrometry* – Espectroscopia por Reflexão Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier

FT-NIR – *Fourier Transform Near-Infrared* – Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier

MSC – *Multiplicative Scatter Correction* – Correção Multiplicativa de Sinal

NIR – *Near infrared* – Infravermelho Próximo

PCA – *Principal Component Analysis* – Análise Componentes Principais

PLS – *Partial Least Squares* – Mínimos Quadrados Parciais

RMSECV – *Root Mean Square Error of Cross Validation* – Raiz Quadrada do erro médio quadrático de Validação Cruzada

RMSEP – *Root Mean Square Error of Prediction* – Raiz Quadrada do erro médio quadrático de Previsão

RPD – *Residual Prediction Deviation* – Desvio Residual de Previsão

SNV – *Standard Normal Variate* – Variação de Padrão Normal

VL - Variável Latente

g/cm³ - gramas por centímetro cúbico

H - altura

CP - corpo de prova

MOR – módulo de ruptura

MOE – módulo de elasticidade

ME0% - massa específica aparente a 0% de umidade

ME12% - massa específica aparente a 12% de umidade

RD – face radial

TG – face tangencial

TR – face transversal

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
3. REVISÃO DE LITERATURA	16
3.1 PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DA MADEIRA	16
3.1.1 Massa Específica ou Densidade	20
3.1.2 Propriedades Mecânicas da Madeira – Flexão Estática	24
3.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO	34
3.2.1 Espectroscopia no Infravermelho Próximo	36
3.2.2 Princípio da Técnica NIRS	36
3.2.2 Radiação Infravermelho	41
3.2.3 Princípio da Técnica NIRS	44
3.2.4 NIRS no Setor Florestal	45
3.2.5 Vantagens e Limitações da Técnica	49
3.2.6 Quimiometria	52
3.2.6.1 Método de análise multivariada	53
3.2.7 Análise dos Componentes Principais – PCA	54
3.2.8 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais – PLS (PLS – Partial Least Squares)	56
3.2.9 Calibração	58
3.2.10 Validação externa e cruzada	59
3.2.11.1 Pré-tratamento espectral	60
3.2.11.2 Seleção de variáveis	63
3.2.11.3 Detecção de outliers	64
3.3 ESPECTROSCOPIA ÓPTICA E A MADEIRA	65
4. MATERIAL E MÉTODOS	72
4.1. ANÁLISES DE REFERÊNCIA	72
4.2 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE FLEXÃO ESTÁTICA E DA COLETA DE DADOS PARA O CÁLCULO DA MASSA ESPECÍFICA	73
4.3 OBTENÇÃO DOS ESPECTROS NO INFRAVERMELHO – NIR	76
4.3.2. Aquisição dos espectros na madeira	76

4.4. PARÂMETROS DE CALIBRAÇÃO, VALIDAÇÃO E SELEÇÃO DOS MODELOS	78
4.4.1 Ranqueamento dos modelos NIRS.....	79
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
5.1 PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DA MADEIRA DETERMINADAS PELO MÉTODO TRADICIONAL.....	81
5.1.1 Massa específica	81
5.1.2 Flexão estática	85
5.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO	88
5.2.1 Espectros na Madeira	88
5.2.2 Análise dos Componentes Principais (PCA)	92
5.2.3 Predição das propriedades avaliadas da madeira	93
5.2.4 Calibração para massa específica a 0% (ME0%)da madeira	95
5.2.5 Calibração para Módulo de Elasticidade (MOE)	99
5.2.6 Calibração para Módulo de Ruptura (MOR).....	102
6. CONCLUSÕES	106
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	107

1. INTRODUÇÃO

Com a escassez de florestas nativas, devido à expansão agrícola e ao aumento da necessidade de madeira de qualidade tem-se a necessidade de novas fontes de matéria-prima. Uma das opções disponíveis atualmente é o uso de espécies exóticas de rápido crescimento. Pode-se destacar as espécies do gênero *Eucalyptus*, como uma das fontes mais utilizadas nos dias atuais, para suprir as demandas do mercado por madeiras de boa resistência. O gênero eucalipto é o que apresenta maior potencial para usos múltiplos, apresentando grande diversidade de espécies e grande variação das características da madeira. Faz-se por isso necessário a determinação de suas características físicas e mecânicas de maneira rápida e precisa.

A avaliação das características físicas e mecânicas das espécies florestais tem como objetivo qualificá-las para determinados usos, porém, estas avaliações são realizadas de maneira demorada e onerosa, necessitando de um grande número de funcionários e um grande volume de árvores abatidas. Como alternativa precisa e rápida podemos destacar o uso de novas técnicas não-destrutivas de avaliação destas propriedades.

Conforme Oliveira (2001), um material tão complexo quanto à madeira do gênero *Eucalyptus*, somente poderá ser utilizado, em condições de igualdade com as madeiras tradicionais, caso se tenha um conhecimento científico de suas características, propriedades, bem como as variações destas que são peculiares a cada espécie, condições de crescimento e principalmente a idade de corte das árvores. Devem-se também aliar práticas silviculturais e técnicas de manejo a estratégias de melhoramento florestal para promover um aumento na qualidade e quantidade da madeira.

É necessário então, o desenvolvimento de estudos que avaliem a qualidade e o comportamento da madeira quando submetida a esforços físicos e mecânicos, gerando informações que possam dar suporte para a indicação das aplicações mais adequadas. Estas informações podem ser obtidas de maneira rápida e precisa com a utilização da Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIRS), pois trata-se de uma técnica não-destrutiva, o qual não é necessário a destruição da peça podem-se obter os resultados referentes às suas propriedades

físicas e mecânicas. Dentro das diversas carências que a indústria florestal e/ou madeireira apresenta, no que se refere a caracterização da espécie em si, como também da implementação de novas formas de aquisição e uso de novas técnicas não-destrutivas, este trabalho tem o objetivo de contribuir com o levantamento de informações sob a perspectiva da ferramenta NIR para predição de propriedades da madeira de *Eucalyptus grandis* na indústria.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é avaliar o potencial da técnica NIR para avaliar a resistência da madeira quanto à flexão estática e massa específica básica em *Eucalyptus grandis*:

Para alcançar o objetivo geral, alguns objetivos específicos foram propostos:

- Determinar a massa específica básica e a flexão estática, expressa em MOE e MOR, através dos seus métodos convencionais de análises e pela espectroscopia no infravermelho próximo - NIRS;
- Construir modelos de Calibração multivariada empregando o método de regressão por PLS e por seleção de faixas espectrais, e PLS, para quantificação das propriedades analisadas.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DA MADEIRA DE *Eucalyptus grandis*

O *Eucalyptus grandis*, nativo da Austrália vem sendo extensivamente plantado nas diferentes partes do mundo, notadamente naquelas regiões de clima tropical a subtropical, para os mais diversos usos. No Brasil o eucalipto vem sendo utilizado para os mais diversos fins, desde a produção de celulose, construção civil, painéis e móveis, por ser um material resistente e apresentar um rápido desenvolvimento.

Quanto às características da madeira de *Eucalyptus grandis*, podemos citar que se trata de uma madeira medianamente leve e fácil de ser trabalhada em operações de usinagem, é considerada de baixa estabilidade, mas de elevada permeabilidade. Quando tem origem de plantações de ciclo longo, a madeira é utilizada intensivamente na Austrália, África do Sul, Brasil e Argentina como madeira de construção e matéria-prima na fabricação de móveis. Quando oriunda de plantações de ciclo curto é utilizada em caixotaria, carvão e mourões.

A opção pelo *Eucalyptus grandis* no Brasil está relacionada à excelente resposta silvicultural da espécie, como boa forma e rápido crescimento, além de propriedades desejáveis para usos múltiplos, como massa específica média, grã direita, fácil usinagem, boa aceitação de acabamento e cor levemente avermelhada (Tomaselli, 2000).

Atualmente, espécies de Eucalipto são amplamente cultivadas nas mais variadas regiões do mundo e no Brasil, onde a variabilidade ambiental permite sua estabilização em diferentes condições edafo-climáticas, colocando sua madeira com potencialidade de usos diversos (Gonçalves, 2006).

As principais razões do expressivo sucesso da eucaliptocultura no Brasil são: adaptação a diversas condições edafo-climáticas; adequação da madeira produzida a uma multiplicidade de usos (celulose, papel, chapas de fibra, aglomerados, painéis, móveis, estruturas para construção civil, postes, dormentes, entre outros); obtenção de produtos florestais não madeireiros facilidade para a propagação vegetativa (SANTOS et al., 2003).

A busca por qualidade em produtos à base de madeira, de forma geral, está na associação de um conjunto de características que conferem aptidão para determinado uso final. No caso do eucalipto, por apresentar inúmeras vantagens, como rápido crescimento volumétrico, boa forma, boa aceitação no mercado e, principalmente, fácil reprodução, é a madeira mais estudada na atualidade nos meios acadêmicos brasileiros (GONÇALVES, 2006).

A escolha da madeira de uma determinada espécie lenhosa para um determinado emprego somente poderá ser conduzida, com economia e segurança, conhecendo-se os valores médios que definem seu comportamento físico e sua resistência às solicitações mecânicas (BAUER, 1985). Segundo o mesmo autor, deve-se ainda realizar numerosos ensaios de qualificação sobre amostras representativas de madeira da espécie em questão, levando em consideração todos os fatores de alteração das características do material, tanto fatores naturais, decorrentes da própria natureza do material, como os fatores tecnológicos, decorrentes da execução dos ensaios.

A uniformidade é uma característica muito valorizada para madeira utilizada na indústria, onde o processamento mecânico é facilitado e é atingida melhor qualidade quando a madeira é uniforme nas várias propriedades (PONCE, 1995).

O fator primordial capaz de alterar os padrões de formação, desenvolvimento e qualidade da madeira produzida pelas espécies florestais é a natureza genética. Porém, este quando associado a outros fatores como os ambientais ou as técnicas silviculturais podem modificar esses padrões a tal grau que as características anatômicas da madeira são significativamente alteradas (SHIMOYAMA E BARRICHELO, 1989).

De acordo com Berger (2000), dentre as características da madeira devemos destacar a densidade básica, altamente herdável e intimamente relacionada com as demais propriedades da madeira e derivados. O que nos remete a uma madeira de boa qualidade.

Temos na literatura vários conceitos de “qualidade da madeira”. Entre os mais recentes, Nisgoski (2005) define a expressão como sendo a adequação da madeira com base nos atributos, conjunto de características, que a fazem valiosa para um determinado uso final. Assim dependendo da utilização da madeira,

diversas características podem ser levadas em consideração para a determinação de sua qualidade.

Segundo Tsoumis (1991) citado por Silva (2002), a massa específica, a retratibilidade e a resistência aos esforços de flexão estática (MOE e MOR) são considerados os mais importantes parâmetros físico-mecânico para a madeira sólida. Os seus valores expressam a combinação de diversos fatores, incluindo a constituição morfológica, anatômica e química da madeira.

Segundo Browning citado por Trugilho et al., (1997), as variações químicas, físicas e anatômicas da madeira são grandes entre espécies, ocorrendo variações também dentro de uma mesma espécie principalmente em função da idade, fatores genéticos e ambientais, existindo, além disso, diferenças entre o cerne e o alburno, madeira de início e fim de estação de crescimento e, em escala microscópica, entre células individuais.

A aplicação adequada da madeira de eucalipto, assim como de qualquer material, está relacionada diretamente com o conhecimento das suas características, pois a determinação dos valores das diversas propriedades possibilita maior economia e segurança no emprego do material (RODRIGUES, 2002).

Dentre às inúmeras pesquisas aplicadas à melhoria na qualidade da madeira voltada para a produção de sólidos, destaca-se o melhoramento associado à genética florestal e, principalmente, os estudos ligados à tecnologia. Os avanços podem ser notados nos diferentes produtos à base de madeira, nos mais diferentes usos e aplicações da madeira, desde a construção civil até móveis com fino acabamento (GONÇALVES, 2006).

Dentre os principais fatores que afetam as características da madeira pode-se citar o sítio, as operações silviculturais (espaçamento, fertilização, desbaste, desrama), melhoramento genético, colheita, conversão e métodos adequados de processamento. A madeira só poderá ser usada de maneira eficiente e efetiva com o conhecimento de seus atributos e características (LIMA, 2005).

Acredita-se hoje que as técnicas silviculturais aplicadas em reflorestamentos com objetivo de aumentar a produtividade em madeira podem também ser conduzidas de forma a modificar significativamente sua qualidade,

principalmente quando esta passa a ser prioridade (SHIMOYAMA e BARRICHELO, 1989).

Ainda persiste a preferência em muitas indústrias moveleiras pelo uso de madeira oriunda de florestas nativas, com características diferentes da madeira de eucalipto. As substituições de madeira nativa pela madeira de eucalipto que vêm ocorrendo estão relacionadas principalmente a preço e à dificuldade de obter outros tipos de madeira. Por isto, as madeiras de eucalipto devem ser mais bem estudadas e difundidas, com o intuito de produzir informações capazes de generalizar o seu aproveitamento (SERPA et al., 2003).

Destaca-se, dentre as espécies do gênero, o *Eucalyptus grandis* como uma das espécies mais plantadas no Brasil e no mundo e considerada uma das espécies de madeira mais versáteis e indicadas para uso múltiplo (HASELEIN, et al., 2004).

De acordo com Rocha (2000), tem boa adaptação em todas as regiões do Brasil, com elevado potencial silvicultural e plantios em larga escala; as árvores possuem boa forma, fornecendo toras adequadas para a produção de serrados e apresenta, ainda, uma massa específica ideal para a produção de móveis.

A evolução do melhoramento genético do eucalipto é indiscutível. Porém, seus primórdios baseiam-se nos fatores dendrométricos para maior produção de madeira por hectare de floresta plantada e no fator massa específica básica para homogeneização da qualidade na indústria de celulose e papel e na indústria energética (HASELEIN, et al., 2004).

Neste sentido, estudar a qualidade da madeira tendo como base as propriedades físicas e mecânicas de cada espécie faz com que se identifique o uso mais adequado. E em vista disso algumas análises devem ser executadas, como a avaliação da massa específica e da flexão estática, que segundo vários autores, fornecem parâmetros de qualidade e resistência.

3.1.1 Massa Específica

O conhecimento da massa específica é de extrema importância para agregar valor à madeira e proporcionar o seu correto dimensionamento e sua utilização (GONÇALVES, 2006).

As madeiras variam de árvore para árvore, bem como dentro de troncos individuais (Trugilho et al., 1997). Ainda segundo o mesmo autor, a variação no sentido radial é a fonte de variação mais importante, sendo que a sua extensão é determinada pela proporção da madeira juvenil e suas características físico-químicas e anatômicas ao longo do tronco.

Também se deve levar em consideração a massa específica como uma das características da madeira que fornece uma medida da sua qualidade. Para Brasil et al. (1994), podem ser obtidos resultados diferentes nas determinações de massa específica básica de acordo com a metodologia utilizada.

De acordo com Bodig e Jayne (1982), podem ocorrer variações nas propriedades da madeira principalmente entre espécies, dentro da mesma espécie, em uma mesma árvore, no sentido axial, no sentido transversal (medula-casca).

Segundo Shimoyama e Barrichelo (1989) a densidade básica no melhoramento florestal evidencia o potencial de seleção das espécies. No manejo determina o tipo de prática a ser aplicada em função do produto final e no inventário florestal está ligada à produtividade da floresta em termos de quantidade de madeira seca por hectare.

Segundo Stumpp (2000), a madeira de *Eucalyptus grandis* apresenta massa específica aparente média de 0,504 g/cm³ para árvores com 16 anos de idade, enquanto que Oliveira (1997) cita valores médios de 0,55 g/cm³ para a mesma espécie com a mesma idade. Ainda segundo Rezende et al. (1998) os valores da massa específica a 0% em cada posição relativa para *Eucalyptus grandis* aos oito anos, base: 0,58; 0,25H: 0,5; 0,50H: 0,52; 0,75H: 0,53; 1H: 0,52 g/cm³.

A densidade da madeira varia entre espécies, entre indivíduos e procedências da mesma espécie e dentro da árvore, tanto no sentido longitudinal,

ou seja, da base para o topo, como no sentido radial da medula para a casca (BARRICHELO et al., 1983).

Para o material madeira, Durlo (1991) afirma que o valor obtido indica a quantidade aproximada de massa lenhosa ou, de modo inverso, o volume de espaços vazios existentes na madeira.

No estudo da densidade o primeiro passo fundamental está relacionado com o conhecimento de sua variabilidade em função de fatores genéticos (gêneros, espécies, procedências, etc.), fatores do meio (clima, solo, topografia, etc.) e silviculturais (espaçamento, fertilização, idade de corte, desbaste, desrama, etc.). Para determinadas situações é importante o conhecimento da variação da densidade dentro da árvore (sentido longitudinal e radial), entre madeira juvenil e adulta, entre lenhos, entre cerne e alburno, etc (SHIMOYAMA e BARRICHELO, 1989).

O estudo dessas variações é de grande importância em todas as áreas florestais, influenciando qualquer decisão a ser tomada, tanto na modificação de processos de produção de celulose, como em estratégias de melhoramento ou práticas silviculturais a serem aplicadas (SHIMOYAMA e BARRICHELO, 1989).

Segundo Durlo (1991), as variações da massa específica se devem as diferenças na estrutura anatômica da madeira e na quantidade de substâncias extrativas presentes por unidade de volume, em função principalmente, da idade da árvore, genótipo, qualidade e índice de sitio, clima, localização geográfica e tratamentos silviculturais.

Embora o conceito de qualidade possa ser difícil de explicar, vários fatores influenciam a adequação da madeira para diversos propósitos. Esses fatores incluem massa específica, uniformidade de anéis de crescimento, percentagem de cerne e alburno, comprimento da fibra, inclinação de grã, percentagem de vasos em folhosas, presença de madeira juvenil e de reação, além da composição celular, presença de nós, orientação da grã e composição química (CHIES, 2005).

Dentre os parâmetros empregados na avaliação da qualidade da madeira, a massa específica tem merecido atenção especial como decorrência de sua íntima relação com algumas importantes características tecnológicas e econômicas. Entre elas, pode-se citar a alteração dimensional, resistência

mecânica das peças, produção e qualidade da polpa, produção e qualidade do carvão vegetal; bem como os custos operacionais ligados ao transporte e armazenamento da madeira (CASTELO, 2007).

Na caracterização da madeira, a determinação de sua densidade e principalmente de sua variação dentro da árvore, tanto na direção radial, da medula para a casca, quanto no sentido base-topo, é fundamental como subsídio ao entendimento de sua qualidade (OLIVEIRA et al., 2005).

As variações da densidade dependem das mudanças na proporção dos vasos e das espessuras das paredes celulares das fibras. O aumento da densidade pode ser o resultado do aumento da espessura da parede celular das fibras ou de um aumento na proporção das fibras em relação, por exemplo, à proporção de vasos. De maneira inversa, um aumento na proporção de vasos, com ou sem decréscimo na espessura da parede celular, leva à redução na densidade (OLIVEIRA e SILVA, 2003).

A precisão da avaliação da densidade em tempo real pode ser um desafio para gerentes de qualidade das indústrias madeireiras que necessitam segregar os troncos em produtos de diferentes classes baseados na densidade. Variáveis como idade, posição e altura dentro do tronco foram usadas no passado com subsídios para medidas precisas de densidade (ACUNA, 2006).

Segundo Shimoyama (1990), a densidade é uma quantificação direta do material lenhoso por unidade de volume, estando relacionada a muitas propriedades e características tecnológicas fundamentais para a produção e utilização dos produtos florestais, um dos parâmetros mais importantes entre as diversas propriedades físicas da madeira, pois afeta todas as demais propriedades desta. Seus efeitos, porém, são interativos e difíceis de serem avaliados isoladamente.

A maioria dos caracteres tecnológicos ainda não tem sido considerada em programas de melhoramento genético, excetuando a densidade básica. Esse caráter tem importância fundamental, uma vez que é determinante para adequar o uso da madeira para as diferentes finalidades, motivo pelo qual vêm sendo submetido ao melhoramento genético em muitos programas (SANTOS et al., 2003).

Dentre os parâmetros de qualidade sobressai-se a densidade, que pode ser utilizada como índice seguro para avaliar o tipo de madeira produzida face às suas correlações com as diferentes propriedades físico-mecânicas (BRASIL et al., 1982, citado por MONTAGNA et al., 1993).

Segundo Silva et al., (2005a), a madeira é um material orgânico, e os seus constituintes químicos estão diretamente relacionados com as suas propriedades. A madeira, segundo Lepage (1986, citado por Silva et al., 2005a), é um biopolímero tridimensional, composto, principalmente, de celulose, hemiceluloses e lignina, responsáveis pela formação da parede celular e pela maioria de suas propriedades. Os extrativos, também de reconhecida importância em várias situações, atuam como componentes complementares e apresentam grande variabilidade em sua quantidade e constituição. O conhecimento da natureza química da madeira possibilita o entendimento de seu comportamento como matéria-prima para diversos usos.

De acordo com Kollmann & Côté (1968), a massa específica da matéria lenhosa sólida é muito similar entre as madeiras, tanto que se pode admitir um valor de 1,50 g/cm³ para todas as madeiras.

Malan (1988, citado por Lima e Garcia, 2005), em um estudo com *Eucalyptus grandis*, verificou que a densidade básica teve um aumento acentuado no sentido medula-casca, especialmente na região de transição de madeira juvenil para a madeira adulta. O autor também verificou que a densidade comumente aumenta com a altura, embora um declínio inicial pode, algumas vezes, estar presente.

Variações nas frequências dos elementos anatômicos estruturais da madeira influenciam a densidade básica, sendo que aumentos na espessura da parede celular das fibras resultam em densidades básicas mais elevadas e teores mais elevados de células de parênquima estão relacionados com densidades mais baixas. Os parênquimas (longitudinal e radial) têm relação com a dureza, densidade e durabilidade natural da madeira de espécies de *Eucalyptus*, ou seja, a abundância de parênquima confere as madeiras leveza, baixa resistência mecânica e baixa durabilidade natural (TOMAZELLO FILHO, 1994, citado por QUEIROZ e GOMIDE, 2003).

Queiroz e Gomide (2003) estudando o efeito das características anatômicas e químicas na densidade básica de dois clones de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla*, com 6 anos de idade observaram densidades básicas de 447 kg/m³ e 552 kg/m³. As fibras da madeira de alta densidade apresentaram espessura de parede 33,4 % maior e diâmetro de lúmen 45,2% menor que as da madeira de baixa densidade. As características de fibras com parede mais espessa e menor lúmen resultaram numa estrutura mais compacta da madeira e, certamente, proporcionaram uma densidade mais alta.

Haselein *et al.* (2002) estudaram o efeito da adubação (400 e 800 kg/ha de NPK) sobre a densidade básica de uma população clonal de *Eucalyptus saligna* de 10 anos de idade. Os autores concluíram que o fator adubação teve efeito significativo sobre a densidade básica, sendo que a maior dose de adubo proporcionou um maior aumento dessa característica.

Nos estudos de melhoramento e genética florestal a densidade por ser um caráter herdável vem sendo empregada como índice de seleção de árvores matrizes. Igualmente vem sendo utilizada nas determinações das variações populacionais, das variações dentro e entre indivíduos de uma mesma população (FERREIRA, 1970).

Na determinação das qualidades da madeira, a densidade é o índice mais simples e mais utilizado. Correlaciona-se diretamente com o rendimento em fibras das madeiras normalmente empregadas nas indústrias de celulose e papel, e também com as propriedades físico-mecânicas podendo, em última análise, ser usada para determinar os fins para os quais a madeira pode ser utilizada (FERREIRA, 1970).

3.1.2 Propriedades Mecânicas da Madeira – Flexão Estática

Entre as propriedades mecânicas, está à resistência a esforços de compressão, flexão, tração, cisalhamento e fendilhamento. As propriedades mecânicas estão divididas em dois grupos, um de resistência em que estão incluídas as propriedades de compressão paralela e perpendicular à fibra, flexão estática e dinâmica e cisalhamento entre outras. O outro grupo são as

propriedades de elasticidade da madeira, neste grupo temos o módulo de elasticidade à flexão estática, que determina a rigidez da madeira (SCANAVACA JÚNIOR, 2001).

Nos esforços de compressão e de tração puros o modelo do estado de tensões ainda é relativamente simples, mas no caso particular da flexão, a análise das tensões revela-se com bastante complexidade, pois coexistem e se inter-relacionam mutuamente tensões de compressão, de tração e de corte, com padrões de variação ao longo de um eixo transversal (SANTOS, 2007).

Oliveira (1997) cita que o gênero *Eucalyptus* não apresenta restrições quanto à resistência mecânica, a qual pode variar de baixa a muito elevada. Essa grande variabilidade se deve ao fato da existência de mais de 600 espécies, adaptadas aos mais diferentes tipos de solo e condições climáticas. O módulo de ruptura (MOR) e o módulo de elasticidade (MOE) são dois parâmetros normalmente obtidos em testes de flexão estática, sendo de grande importância na caracterização tecnológica da madeira, uma vez que se permite o conhecimento da resistência do material submetido a uma força aplicada perpendicularmente ao eixo longitudinal da madeira (SCANAVACA Jr. e GARCIA, 2004).

Como material anisotrópico, a madeira possui propriedades mecânicas únicas e independentes nas direções dos três eixos ortogonais. As suas propriedades, portanto, variam com a direção da carga em relação aos seus três eixos. O módulo de ruptura (MOR) e o módulo de elasticidade (MOE) são dois parâmetros normalmente determinados nos testes de flexão estática e são de grande importância na caracterização tecnológica da madeira; ambos dão uma boa aproximação da resistência do material, constituindo-se, na prática, parâmetros de grande aplicação na classificação dos materiais (SILVA *et al.*, 2005b).

As propriedades mecânicas da madeira estão diretamente relacionadas com a espécie, umidade da madeira, posição da peça na árvore, bem como o tempo de duração da carga aplicada na peça (BARROS, 2001).

Segundo Makwardt e Wilson *apud* Della Lucia *et al.* (1983), a partir do ponto de saturação das fibras, em que a madeira inicia sua contração, as propriedades mecânicas começam a ser afetadas. Vários autores citam que,

quase todas as propriedades mecânicas da madeira têm seus valores aumentados com a secagem abaixo do ponto de saturação das fibras, esse efeito pode ser atribuído à contração, pois, ao se remover a umidade, as unidades estruturais aproximam-se aumentando significativamente a quantidade de ligações por ligações de hidrogênio.

Segundo Moreira (1999), a fibra é considerada a fonte de elasticidade e de resistência da madeira; por outro lado, a sua estrutura tubular e a sua constituição polimérica são responsáveis pela maioria das propriedades físicas e químicas. Como material anisotrópico, a madeira possui propriedades mecânicas únicas e independentes nas direções dos três eixos ortogonais. As suas propriedades, portanto, variam com a direção da carga em relação aos seus três eixos. O módulo de ruptura (MOR) e o módulo de elasticidade (MOE) são dois parâmetros normalmente determinados nos testes de flexão estática e são de grande importância na caracterização tecnológica da madeira; ambos dão uma boa aproximação da resistência do material, constituindo-se, na prática, parâmetros de grande aplicação na classificação dos materiais.

Haselein *et al.* (2002), estudando o efeito do espaçamento e da fertilização nas propriedades de flexão estática em madeira verde e seca de *Eucalyptus saligna* de 10 anos de idade, mencionam que estas práticas produziram efeitos significativos sobre o módulo de elasticidade e módulo de ruptura. Afirmam, ainda, que quanto maior a dose de fertilização e maior o espaçamento, maiores foram os valores absolutos para as propriedades.

Calori e Kikuti (1997) encontraram em *Eucalyptus dunnii* com 20 anos de idade em madeira seca, os valores de MOR e MOE em flexão estática em três posições relativas. Para MOR; base: 79,04; meio: 72,77; topo: 93,36; média: 81,69 MPa, para MOE; base: 13838,56; meio: 15167,67 e topo: 16694,84; média: 15233,46 MPa, já para madeira verde os valores encontrados foram: MOR: base: 69,73; meio: 78,75; topo: 66; média: 71,49 MPa e para MOE: base: 11355,81; meio: 14080,59; topo: 11468,49; média: 12301,11 MPa.

Silva (2002) encontrou para *Eucalyptus grandis* um valor médio para o módulo de elasticidade de 12681,96 MPa, sendo os limites individuais superior e inferior, respectivamente, de 18894,28 MPa (idade de vinte anos, na posição mais

próxima da casca) e 7986,34 MPa (idade de dez anos na posição mais próxima da medula).

A primeira iniciativa de caracterização da madeira no Brasil foi da Escola Politécnica de São Paulo em 1904, onde foram realizados estudos sobre a resistência à compressão, flexão e determinação da densidade de massa de diversas espécies nativas (RODRIGUES, 2002).

Por volta de 1930, o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) publicou seus Métodos para Ensaio de Madeiras, nos quais fundamentou o desenvolvimento da pesquisa objetivando a caracterização de espécies de madeira produzidas no país. Esses métodos foram divididos em: a) Ensaio Físicos (umidade, densidade e retratibilidade) e b) Ensaio Mecânicos: (Compressão paralela, flexão estática, choque, tração, fendilhamento, dureza e cisalhamento) (RODRIGUES, 2002).

Segundo Klock (2000), embora o módulo de elasticidade não ofereça informações completas e reais sobre o comportamento de um determinado material, pode-se concluir que valores altos de MOE indicam alta resistência e baixa capacidade de deformação do material, qualificando-o para fins construtivos.

A flexão é um fenômeno complexo, pois têm componentes de quase todos os outros tipos de esforços puros, trações, compressões em diferentes direções e corte também em diferentes direções. Na prática as flexões aparecem por aplicação de situações de carga muito diversas, como sejam, cargas uniformemente distribuídas, uma ou várias cargas pontuais (de valores iguais ou de valores diferentes), ou combinações com outros esforços. Em síntese, a flexão engloba uma grande parte de toda a ciência estrutural (Santos, 2007).

Entende-se como elasticidade, a propriedade que os materiais apresentam, em maior ou menor grau, de se deformarem dentro de certos limites, por efeito de uma ação exterior de flexão e recuperarem a sua forma ou dimensões iniciais quando essa ação exterior cessa. Todos os materiais estruturais, e muito particularmente a madeira apresentam certo grau de elasticidade, característica muito vantajosa no que diz respeito ao seu comportamento em serviço, uma vez que, se aproveitada neste sentido, permite uma redistribuição de cargas por todos os elementos de um conjunto estrutural e, além disso, a própria deformação pode

ser um bom indicador do estado de esforço de um componente ou de toda a estrutura (SANTOS, 2007).

Carvalho (1997) afirmou que vários são os parâmetros utilizados para a determinação da qualidade da madeira para um determinado uso ou um conjunto de usos. Esses parâmetros são normalmente classificados como químicos, anatômicos e físico-mecânicos. No que se referem aos parâmetros químicos, os teores de celulose, hemiceluloses, lignina, extrativos e elementos minerais têm sido considerados como os mais relevantes. No que se refere aos parâmetros anatômicos, destacam-se a porcentagem e as dimensões de fibras, vasos, raios e parênquima. No que se refere aos parâmetros físico-mecânicos, a massa específica, a retratibilidade e a resistência aos esforços de flexão estática (MOE e MOR) têm sido considerados os mais importantes, sendo características bastante complexas, resultantes da combinação de diversos fatores, incluindo a constituição anatômica, química e morfológica da madeira.

Ainda segundo Carvalho (1997), o conhecimento das correlações entre esses parâmetros e das variáveis que os afetam são de grande importância para uma correta interpretação das variações que ocorrem na madeira, visando facilitar o desenvolvimento de técnicas adequadas para a obtenção de uma matéria-prima mais homogênea e com características desejáveis para um determinado produto final.

Sendo a flexão uma propriedade importante há necessidade de quantificá-la com precisão. Os modelos matemáticos encontrados nem sempre correspondem com o rigor ao comportamento real, especialmente para madeira. O parâmetro mais usual para representar a elasticidade é o módulo de elasticidade. O conhecimento quantificado desta característica permite calcular matematicamente qual a deformação esperada para certas condições de solicitação mecânica exterior, utilizando-se conhecimentos gerais da Resistência dos Materiais. Em resumo, a importância do módulo de elasticidade é fundamental na caracterização de um determinado material, permitindo fazer os cálculos que definem a forma e as dimensões das peças para satisfazer pré-determinadas condições de utilização (SANTOS, 2007).

A utilidade prática mostra-se assim evidente, pois o módulo de elasticidade, dentro dos seus limites, é uma constante que vai permitir fazer cálculos

relacionando a deformação do material com os esforços sobre ele aplicados. O módulo de elasticidade pode ser medido em relação a vários tipos de esforços, compressão, tração, flexão, torção, em diferentes direções para materiais orientados como a madeira, com valores não necessariamente iguais para cada caso. O mais usual é o módulo de elasticidade em flexão, pois é o que tem um efeito mais visível e importante no comportamento de uma peça estrutural em madeira. A madeira apresenta um comportamento elástico quase perfeito até tensões relativamente elevadas, desde que o tempo de atuação seja curto, pois caso contrário começa a revelar-se um novo fenômeno que é o do comportamento visco-elástico, ao que se segue ainda o comportamento visco-plástico (SANTOS, 2007).

O módulo de elasticidade (MOE) é obtido com a aplicação de uma carga com velocidade constante, sendo seu valor o limite em que a madeira volta ao seu estado normal quando a carga é retirada, sem que haja qualquer deformação permanente. O módulo de ruptura (MOR) é o valor a partir do ponto em que, após ser submetida a um valor extremo de carga, a madeira deforma e não volta ao seu estado original (FPL, 1999, citado por RIBEIRO, 2009).

O Módulo de elasticidade expressa a carga necessária para distender um corpo de 1 cm² de área transversal, a uma distância igual ao seu próprio comprimento. Como é impossível distender a madeira nestas proporções, sem que antes ela chegue à ruptura, o módulo de elasticidade é apenas um valor teórico, empregado para facilitar cálculo estruturais e com grande importância no uso racional da madeira (ANDRADE, 2009).

Na teoria geral para o cálculo do MOE, Santos (2007) explica que, embora o ensaio prático de flexão seja relativamente simples de realizar, já a explicação e a compreensão do que se passa realmente dentro do material é bastante complexo, pois uma simples flexão cria um estado tridimensional de tensões, distribuídas por zonas, umas predominantemente em compressão, outras em tração e ainda zonas sujeitas predominantemente a tensões de ruptura. O módulo de elasticidade à flexão é determinado pelo ensaio de flexão estática (assim chamado por ser realizado com pequenos acréscimos de carga). Registram-se ao longo do ensaio, em intervalos pequenos, os pares de valores correspondentes à carga aplicada e correspondente flecha. Ainda segundo o mesmo autor, uma

representação gráfica para a madeira e derivados, apresenta no caso mais geral, a configuração da Figura 1.

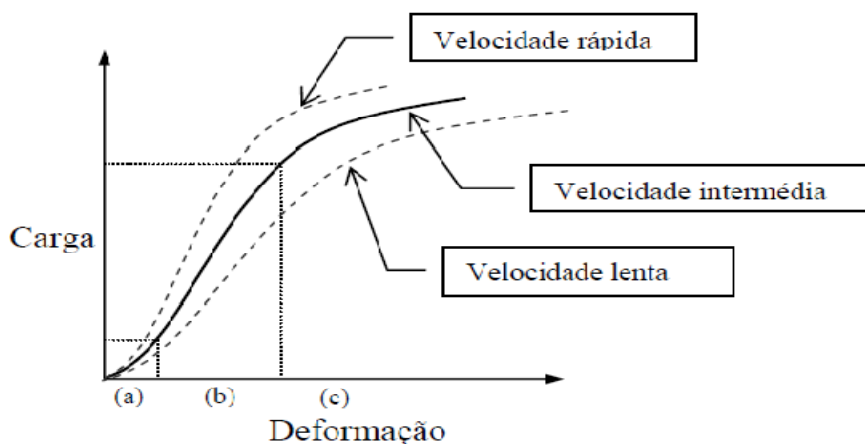


FIGURA 1 - CURVA CARACTERÍSTICA RELACIONANDO CARGA/DEFORMAÇÃO, NUM ENSAIO DE FLEXÃO ESTÁTICA EM MADEIRA OU DERIVADOS.
FONTE: SANTOS, 2007.

No início da deformação, zona (a) da FIGURA 1, existe uma relação de não proporcionalidade entre a carga e a deformação correspondente. Na zona (b) a linha é praticamente reta, o que significa que para iguais acréscimos de carga resultam iguais acréscimos de deformação, existindo proporcionalidade entre as duas variáveis. Na zona (c) foi já ultrapassado o limite de proporcionalidade, regista-se um acréscimo de deformação cada vez maior e não proporcional ao acréscimo de carga (SANTOS, 2007).

Matos (1997), citando vários autores, reiterou que a resistência de uma peça de madeira submetida à flexão é expressa em termos de esforços por unidade de área, através do módulo de ruptura (MOR), representando o máximo esforço que é aplicado sobre as fibras nos extremos superior e inferior da seção transversal da peça. Os valores do módulo de ruptura são utilizados para a obtenção de tensões admissíveis para diversas formas de utilização da madeira.

O módulo de elasticidade (MOE) e o módulo de ruptura (MOR) são dois parâmetros normalmente determinados nos testes de flexão estática e são de grande importância na caracterização tecnológica da madeira; ambos fornecem uma boa aproximação da resistência do material, constituindo-se, na prática, parâmetros de grande aplicação na classificação dos materiais (RIBEIRO, 2009).

Elasticidade é a propriedade da madeira sólida que a possibilita retornar a sua forma original, após a remoção da carga aplicada que causou uma certa deformação. As propriedades elásticas são características de corpos sólidos, observadas somente quando a carga aplicada se situa abaixo do limite proporcional de elasticidade; acima deste limite ocorrerão deformações plásticas (irreversíveis), seguida pela ruptura do material onde se obtém o MOR (MULLER, 1980).

As propriedades mecânicas da madeira são a expressão de seu comportamento quando submetidas à ação de forças externas. As propriedades mecânicas da madeira são fortemente influenciadas por fatores diversos, como idade da árvore, ângulo da grã, teor de umidade, temperatura, constituintes químicos, fadiga, apodrecimento, massa específica, constituição anatômica, duração da tensão e da deformação, radiação nuclear, falhas na madeira, presença de nós e outros defeitos (KOLLMANN e CÔTÉ, 1968).

As propriedades relacionadas à resistência da madeira são: resistência à flexão que é também denominada módulo de ruptura, resistência à compressão, resistência à tração, cisalhamento, dureza, entre outras. Já as propriedades relacionadas com a elasticidade da madeira são: módulo de elasticidade, coeficiente de Poisson, plasticidade e resiliência (KOLLMANN e CÔTÉ, 1968).

Segundo Klock (2000), embora o módulo de elasticidade não ofereça informações completas e reais sobre o comportamento de determinado material, pode-se concluir que valores altos de MOE indicam alta resistência e baixa capacidade de deformação do material, qualificando-o para fins estruturais.

Na execução de ensaios mecânicos, um dos fatores limitantes é o elevado custo de compra e conservação dos equipamentos necessários para a sua realização. Embora a execução dos ensaios de compressão paralela às fibras e flexão estática seja uma atividade relativamente rápida, se gasta muito tempo e dinheiro no preparo de corpos-de-prova livres de defeitos e nas dimensões exigidas pelas normas (ANDRADE 2009).

Berger et al. (2000) estudaram o efeito do espaçamento (3 x 2, 3 x 3 e 3 x 4m) e da adubação (400 e 800 Kg.ha⁻¹ de NPK) sobre a Densidade Básica (DB), Módulo de Elasticidade (MOE) e Módulo de Ruptura (MOR) em uma população de um clone de *Eucalyptus saligna*, aos 10 anos de idade. Concluíram que os

fatores adubação e espaçamento tiveram efeitos significativos sobre a variável densidade básica, sendo que a maior dose de adubo e o maior espaçamento proporcionaram um aumento significativo dessa característica. Nos estudos de resistência à flexão estática, MOE e o MOR foram significativamente influenciados pelo espaçamento, adubação e posição da tora. A maior dose de adubo e o maior espaçamento proporcionaram os maiores valores médios de MOE e MOR, diferindo significativamente da menor dose de adubo (400 Kg.ha⁻¹) e dos menores espaçamentos (3 x 2 e 3 x 3m).

Haselein *et al.* (2002) afirmam existir uma estreita relação entre a massa específica da madeira e as propriedades mecânicas, sendo que, desta forma, qualquer fator que acarrete alteração na primeira irá produzir efeitos nas últimas.

Segundo Lopes *et al.*, (2000), as árvores originárias de florestas maduras são formadas, quase que na sua totalidade, de madeira adulta, possuindo maior resistência mecânica que as obtidas de povoamentos jovens. A presença de células relativamente longas e paredes espessas e a maior proporção de lenho tardio conferem a madeira adulta maior massa específica básica e, conseqüentemente, maiores propriedades mecânicas.

As avaliações destrutivas são, em geral, os principais métodos utilizados para o conhecimento das propriedades físicas e mecânicas da madeira. A obtenção dos resultados a partir dessa metodologia é por vezes onerosa, em razão do tempo consumido com a confecção dos corpos-de-prova e custo de material. Por sua vez, as avaliações não-destrutivas permitem a obtenção de informações mais precisas e mais amplas, medindo-se um número maior de amostras, em função da rapidez dos testes (STANGERLIN *et al.*, 2008).

Uma intensificação no uso da madeira como matéria-prima para fins industriais ou construtivos só pode ocorrer a partir do conhecimento adequado de suas propriedades, sejam elas físicas ou mecânicas. A madeira, por ser um elemento orgânico heterogêneo e composto basicamente de hemicelulose, lignina, celulose e extrativos, apresenta uma enorme versatilidade de usos para obtenção de uma série de produtos (GONÇALVES, 2006).

A qualidade da madeira se refere à sua capacidade para atender aos requisitos necessários para a fabricação de um produto, ou ainda, a combinação das características físicas, mecânicas, químicas e anatômicas de uma árvore que

permite a melhor utilização da madeira para um determinado uso (Gonzalez, *et al.*, 2006). As características mecânicas da madeira são a base para a sua utilização de forma correta quando a resistência da matéria-prima é fator decisivo para o produto a ser obtido.

Um das tecnologias mais promissoras para avaliação dos materiais é a Espectroscopia no Infravermelho Próximo - NIR. Seus benefícios e tendências futuras foram reconhecidas por So *et al.*, (2004) a avaliação rápida de propriedades de madeira sólidas que usam espectros de NIR é um campo rápido e crescente, isso tem grandes implicações em relação a qualidade de madeira e no finalmente, árvores melhores. É provável que este tipo de monitoramento conduza a aumentos de eficiência e lucros.

Hein *et al.* (2009) afirmaram que o uso da espectroscopia no infravermelho próximo na avaliação de propriedades da madeira é possível devido ao fato que a expressão de todas as propriedades da madeira estejam de alguma forma associadas com sua constituição química. Dessa forma, pode-se utilizar a técnica NIRS para avaliar, simultaneamente, as propriedades químicas, físicas, mecânicas e anatômicas da madeira.

Segundo Panshin e De Zeeuw (1980), a densidade básica em função da idade da árvore em geral aumenta rapidamente durante o período juvenil, depois mais lentamente até atingir a maturidade, quando permanece mais ou menos constante, e a madeira de lenho tardio apresentava densidade básica maior que a de lenho juvenil. Esses mesmos autores afirmaram que a variabilidade da maior parte das propriedades mecânicas da madeira pode ser estimada com base na variação da densidade. Isso pode ser explicado porque as propriedades de resistência à flexão estática e o seu MOE (módulo de elasticidade) estão correlacionados com a densidade, a qual, por sua vez, também está correlacionada com as dimensões das células.

As propriedades físicas e mecânicas são determinadas através de ensaios de laboratório, realizados em equipamentos próprios para essa finalidade, seguindo normas que especificam os métodos, procedimentos, fórmulas de cálculo, formas e dimensões de corpos de prova, etc. Em meio às normas mais utilizadas mundialmente estão: a norte-americana ASTM (American Society for Testing and Materials); a britânica BSI (British Standard Institution); as

internacionais da ISSO (International Organization for Standardization); e, as da COPANT (Comision Panamericana de Normas Técnicas). No Brasil existem as normas da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) (ARAUJO, 2002).

Segundo Nylinder (1965, citado por Ferreira, 1970) a moderna tecnologia exigirá em escala crescente informações tais como: relações existentes entre a densidade da madeira e as suas propriedades físico-mecânicas, relações entre a densidade e as condições dos povoamentos (solo, clima, latitude, longitude, etc.) e as variações dentro e entre indivíduos de uma mesma espécie. Para o atendimento dessas exigências, há necessidade de desenvolver métodos de determinação da densidade que tenham como características principais não necessitarem destruir as árvores, e serem rápidos, precisos e econômicos.

A massa específica, a retratibilidade e a resistência aos esforços de flexão estática (MOE e MOR) são considerados os mais importantes para a madeira sólida, dentre os parâmetros físico-mecânicos utilizados. Os seus valores expressam a combinação de diversos fatores, incluindo a constituição morfológica, anatômica e química da madeira (TSOUMIS, 1991).

3.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

Muitas tem sido a iniciativa das indústrias e organizações para alcançar a excelência na qualidade dos produtos visando à conquista do mercado consumidor. A busca por mecanismos que gerem competitividade entre as empresas é cada vez maior e a corrida por tecnologias inovadoras para alcançar a eficiência tem sido permanente. O desenvolvimento de novas tecnologias, bem como o aprimoramento de técnicas já conhecidas é o modo mais eficiente de melhorar a qualidade dos produtos fabricados pela indústria florestal e conseqüentemente utilizar de forma racional o potencial madeireiro que o Brasil disponibiliza (RIBEIRO, 2009).

O emprego da madeira para finalidade estrutural, com segurança e economia, exige o conhecimento de suas propriedades mecânicas. A realização do ensaio é relativamente rápida, entretanto a preparação dos corpos-de-prova é

uma etapa demorada e trabalhosa e freqüentemente causa desperdício de madeira devido à dificuldade de obtenção de corpos-de-prova livres de defeitos nas dimensões normalizadas, além disso, há a necessidade de utilização de máquina de ensaio e de instrumentos de medição de deformações caso se deseje obter dados de rigidez (HEIN *et al.*, 2009).

Com a redução dos recursos de madeira, a eficiente utilização da madeira é necessária, com uma significativa avaliação da escassez dos recursos florestais. A avaliação das propriedades físicas e mecânicas das florestas existentes ou para a reprodução ou clonagem, propósitos este que requerem um grande número de medidas e amostras. Então, é de prática significância achar um novo método preciso para medir as propriedades mecânicas da madeira (Yu, *et al.*, 2009).

A existência de métodos alternativos para a determinação de propriedades elásticas, além de outras, podem resultar em ganhos expressivos, tanto em termos econômicos como em tempo. Por isso, muitos métodos não-destrutivos têm sido desenvolvidos para a caracterização mecânica de materiais, como os eletromagnéticos e acústicos, incluindo ultra-som e métodos vibratórios (HEIN *et al.*, 2009).

Uma das alternativas para contornar esses problemas é a espectroscopia no infravermelho próximo o NIRS (Near Infrared Spectroscopy), que é um método indireto, rápido e preciso para a predição de muitas propriedades da madeira. A utilização desta técnica na avaliação de algumas propriedades mecânicas da madeira pode reduzir o tempo, o custo e as perdas de material, principalmente em peças com alta incidência de defeitos, mas para isso é necessário efetuar uma etapa de calibração a partir de dados de referência (HEIN *et al.*, 2009).

Segundo Nisgoski (2005) os primeiros equipamentos comerciais apareceram apenas em meados do século XX, impulsionados pelo seu desenvolvimento durante a Segunda Guerra Mundial, quando a espectroscopia de infravermelho foi utilizada para o controle da concentração e grau de pureza do butadieno utilizado para fabricação de borrachas sintéticas.

De acordo com Pasquini (2003), as primeiras contribuições do Brasil para o campo de aplicação analítica do *NIRS* foram às publicações de Nishiyama *et al.* (1991), e nessa mesma década a aparição no mercado de espectroscópios com

Transformada de Fourier, resultou em um incremento da expansão desta técnica, vislumbrando-se o surgimento de um dos mais potentes métodos de análise química de substâncias.

3.2.1 Espectroscopia no Infravermelho Próximo

A origem da Espectrometria no Infravermelho data do início do século dezenove, com o trabalho pioneiro do músico e astrônomo alemão Frederick Willian Herschel. Em 1800, durante a execução de um experimento que consistia em utilizar um prisma para separar as faixas espectrais associadas à região espectral do visível, Herschel observou que cada uma das cores decompostas pelo prisma apresentava uma quantidade de energia distinta. Para monitorar a quantidade de energia associada a cada cor, ele teve a idéia de utilizar um termômetro, para sua surpresa, ele verificou que acima do vermelho, onde não havia luz visível, era a região que apresentava a maior temperatura (FILHO, 2003 citado por MILAGRES, 2009).

A região espectral do infravermelho compreende o intervalo de comprimento de onda de 0,78 μm até 1000 μm (12.800 a 10 cm^{-1}). Essa região divide-se em infravermelho próximo, médio e distante (SAMISTRARO, 2008).

A técnica tem se expandido especialmente por fornecer medidas precisas, possibilitando o monitoramento e o controle de processos. Por isso, atualmente, a espectroscopia é alvo de muitos esforços e grandes investimentos no sentido de buscar o desenvolvimento de aplicações que resultem em informações concisas sobre processos em tempo real (HEIN, 2008).

3.2.2 Princípio da Técnica NIRS

A técnica NIRS é baseada na espectroscopia vibracional e mede a interação da luz com o material, que é determinada pela vibração das ligações químicas dos constituintes da amostra. O método é fundamental na absorção seletiva de luz pelos compostos químicos (HEIN, 2008).

É chamado de Espectroscopia o método utilizado para análise da estrutura química de compostos inorgânicos, grupos funcionais de uma substância orgânica

ou de elementos simples. A análise com espectroscopia pode ser destrutiva e não destrutiva (BARCELLOS, 2007).

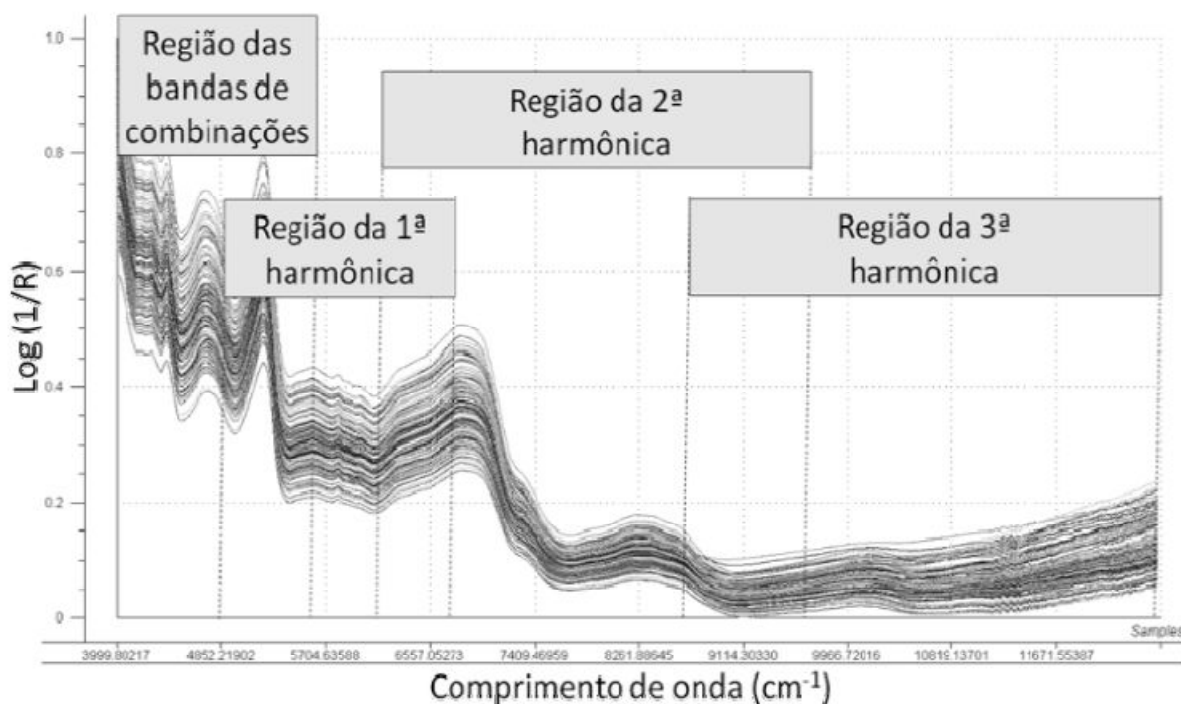


FIGURA 2 - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO DA MADEIRA DE *Eucalyptus* E REGIÕES DE SOBREPOSIÇÃO E COMBINAÇÃO DAS BANDAS DE ABSORÇÃO
 FONTE: (HEIN, 2008).

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos o estudo dos níveis de energia de átomos ou moléculas. Normalmente, as transições eletrônicas são situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas e, em casos particulares, também na região do infravermelho longínquo (LUZ, 2003).

A técnica não mede diretamente o constituinte químico. O que a técnica de espectros de NIR mede é a interação da radiação com as ligações químicas dos constituintes da amostra. Haverá interação (absorção, transmissão ou reflexão) se houver ressonância entre dois entes: a onda eletromagnética e o campo elétrico gerado pela oscilação da ligação química. Assim, o método é fundamentado na absorção seletiva da luz pelos compostos químicos (HEIN, 2008).

A energia de radiação na faixa do NIR, quando absorvida, é transformada em energia mecânica (vibracional) associada ao movimento dos átomos unidos por ligações químicas moleculares. As ocorrências espectrais na região do

infravermelho próximo são denominadas bandas de combinação e “sobrettons”(overtones), que são harmônicas de frequências absorvidas na região do infravermelho médio (MIR); as quatro regiões do NIR contêm “ecos” da absorção fundamental (Pasquini, 2003) e portam informações complexas de serem extraídas sem o auxílio das ferramentas estatísticas multivariadas(Campos, 2008).

A vibração dos átomos no interior de uma molécula apresenta energia coerente com a vibração do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho (100 a 10.000 cm^{-1}) (LUZ, 2003).

Quando uma molécula absorve radiação na região do infravermelho, alterações no estado energético das ligações acontecem. A energia de um raio luminoso incidente é absorvida quando a frequência da luz é igual à frequência da ligação. Assim, o espectro é obtido por meio do registro da intensidade absorvida em função do comprimento de onda da luz incidente (HEIN, 2008).

Na Figura 2 são apresentados os espectros de absorção de infravermelho próximo para madeira de *Eucalyptus* e as regiões de sobreposição e combinação das bandas de absorção. Os espectros são apresentados na região de 4.000 cm^{-1} a 12.500 cm^{-1} e foram adquiridos com uma resolução espectral de 8 cm^{-1} .(HEIN, 2008).

A faixa espectral de 800 a 1.900 nm corresponde à região das harmônicas. A região da terceira harmônica é caracterizada por apresentar bastante ruído. A má qualidade das informações deve se, principalmente, à baixa intensidade de absorção nesta região. As regiões da primeira e da segunda harmônica já apresentam pouco ruído e são bastante informativas. A partir de 1900 nm , a absorção ocorre nas denominadas bandas de combinação, compostas por sobreposição de picos harmônicos. A complexidade espectral nessa região é, em parte, devido à possibilidade de ressonância entre as bandas de combinação e harmônicas de grande ordem para as ligações C-H (PASQUINI, 2003).

A região do infravermelho é dividida em três regiões muito importantes, cada uma voltada para um objetivo específico: Infravermelho Distante ou Longínquo, Infravermelho Médio e Infravermelho Próximo (TABELA 1). Como a região de menor comprimento de onda antes do infravermelho é o visível, denomina-se de Infravermelho Próximo a região próxima do visível, de menor

comprimento de onda do Infravermelho. No Infravermelho Distante ou Longínquo e Médio estudam-se, respectivamente, os espectros de rotação das moléculas e os espectros de vibração molecular: enquanto que no Infravermelho Próximo estudam-se os harmônicos das vibrações moleculares (MILAGRES, 2009).

TABELA 1 – REGIÃO DO INFRAVERMELHO DE INTERESSE PARA ANÁLISES QUÍMICAS

REGIÃO	COMPRIMENTO DE ONDA (nm)/ (intervalo de nº de onda, cm ⁻¹)	CARACTERÍSTICA MEDIDA
INFRAVERMELHO PRÓXIMO - NIR	780 -2500 nm ou (12.821 – 4000 cm ⁻¹)	Overtones e combinações de bandas de vibrações moleculares fundamentais, especialmente de estiramento e deformações angulares.
INFRAVERMELHO MÉDIO - MIR	2500-25000 nm ou (4000 – 400 m ⁻¹)	Vibrações moleculares fundamentais: estiramentos, deformações angulares, abano, tesoura.
INFRAVERMELHO DISTANTE - FIR	2,5 x 10 ⁴ a 10 ⁶ nm ou (400 – 10 cm ⁻¹)	Rotações moleculares.

FONTE: Definição internacional ASTM.(MILAGRES, 2009).

A radiação infravermelha geralmente não é energética o suficiente para causar transições eletrônicas. A absorção desta radiação está muito restrita a espécies moleculares que têm pequenas diferenças de energia entre vários estados vibracionais e rotacionais. Para absorver radiação infravermelha, uma molécula precisa sofrer uma variação no momento de dipolo como consequência do movimento vibracional ou rotacional. Apenas nessas circunstâncias o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de um de seus movimentos. O momento dipolar é determinado pela magnitude da diferença de carga e a distância entre dois centros de carga. Quando uma molécula que possui essa variação do momento dipolar vibra, uma variação regular do momento dipolar ocorre e surge um campo que pode interagir com o campo elétrico associado à radiação. Se a frequência da radiação coincidir exatamente com a frequência vibracional natural da molécula, ocorre uma transferência de energia efetiva e resulta em uma variação da amplitude da vibração molecular e a consequência é a absorção de radiação. Do mesmo modo, a rotação de moléculas assimétricas em torno dos seus centros de massa resulta

em uma variação periódica do dipolo que pode interagir com a radiação. Nenhuma variação efetiva no momento de dipolo ocorre durante a vibração ou rotação de uma molécula homonuclear, como O₂, N₂ ou Cl₂ e, conseqüentemente, essas substâncias não podem absorver no infravermelho (COATES, 1999; SKOOG, 2002, citado por MILAGRES, 2009).

A espectroscopia infravermelha é a medição do comprimento de onda e intensidade da absorção de luz infravermelha de uma amostra. É tipicamente usada na medição quantitativa de grupos funcionais orgânicos, especialmente O-H, N-H, e C=O (SAMISTRARO, 2008).

O método tem aplicação quase universal, uma vez que interage com qualquer material cujos grupos químicos funcionais, como por exemplo, C-H, O-H, S-H e N-H, influenciam as propriedades que serão medidas. A radiação NIR (comprimentos de onda de 750 nm a 2500 nm) provoca vibrações moleculares nesses grupos químicos. Métodos estatísticos intensivamente computadorizados, como análise dos componentes principais (PCA) e regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS), podem ser usados para identificar tendências em dados espectrais e prever os parâmetros de interesse (CAMPOS, 2008).

Abrahão (2005) citando vários autores que expõem que a espectroscopia tem como objetivo revelar o efeito da interação entre a radiação eletromagnética e a matéria, estando esta em estado sólido, líquido ou gasoso, sobre a quantidade e qualidade da radiação que é refletida ou transmitida por um corpo irradiado. É chamada radiação eletromagnética à transmissão da energia na forma de ondas que possuem um componente elétrico e outro magnético – ondas eletromagnéticas. Tais ondas são produzidas pela movimentação de uma carga em um campo magnético.

Segundo Hein (2008), a Espectroscopia no Infravermelho Próximo (*Near Infrared Spectroscopy*, NIRS) é uma técnica acurada, rápida, não-destrutiva, aplicável em um grande número de amostras em processos on-line e pode ser aplicada em qualquer substância cujas moléculas contenham, principalmente, ligações C-H, O-H, N-H, S-H ou C=O.

Quando um composto orgânico é submetido à energia de infravermelho os grupos funcionais (–OH, –NH, –CO, –CH) sofrem uma série de vibrações e proporcionam bandas características a determinados comprimentos de onda. A

energia que se absorve se reflete na forma de espectros que são a representação gráfica desta absorção. Para chegar ao final das análises quantitativas, é necessário ter um conjunto de espectros com seus respectivos dados de laboratório e relacioná-los mediante um tratamento matemático e estatístico para obter uma curva e criar uma equação de calibração. Quando se tem uma amostra cuja composição se quer determinar, esta será scaneada para obter um espectro e mediante a equação de calibração se obtêm o dado desejado. O NIRS permite fazer calibrações para muitos produtos e componentes, sempre que se disponha de análises físico-químicas de referência precisos e confiáveis (BERGERA *et al.*, 2006).

3.2.2 Radiação Infravermelho

A Lei de Hooke é uma das leis que regem a espectroscopia vibracional. Esta Lei utiliza o modelo mecânico clássico para explicar os movimentos dos corpos. Esta mesma abordagem pode ser aplicada para calcular as vibrações fundamentais de uma molécula diatômica na região do infravermelho médio (MILAGRES, 2009).

As vibrações moleculares são divididas em duas categorias: estiramentos e deformações angulares. Uma vibração de estiramento envolve uma variação contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos, podendo acontecer de forma simétrica ou assimétrica (MILAGRES, 2009).

Para a região do infravermelho próximo, a Lei de Hooke não se aplica devido ao fato de que essa região é composta de bandas de combinação e sobretons. Desta forma, torna-se imprescindível aplicar o princípio de Franck-Codon, o qual considera a anarmonicidade do sistema (MILAGRES, 2009).

Os sobretons são transições entre estados vibracionais não consecutivos. As bandas provenientes desse tipo de transição são caracterizadas por apresentarem uma intensidade de 10-100 vezes mais fracas do que a transição entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado (MILAGRES, 2009).

Na espectroscopia vibracional, o movimento dos átomos de uma molécula esta relacionado à energia da molécula. Portanto, para que ocorra variação da energia da molécula, é necessário que a frequência de vibração entre os átomos

varie. A mudança da frequência da vibração de uma ligação está relacionada com o comprimento de onda da radiação que incide sobre a molécula (MILAGRES, 2009).

As vibrações das moléculas podem ser descritas pelos estiramentos ou deformações angulares entre átomos de uma ligação química. O estiramento é promovido durante a mudança da distância interatômica dos átomos de uma ligação química, enquanto a deformação angular envolve a mudança no ângulo da ligação entre átomos (MILAGRES, 2009).

É bastante comum o uso da espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho próximo, na faixa de 1000 a 2500 nm, mais comumente conhecido com o NIRS, do inglês: Near Infrared Spectroscopy. A espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) é a medição do comprimento de onda e intensidade da absorção de luz infravermelha próxima realizada por uma amostra, na faixa de 800 – 2500 nm. Esta técnica é muito usada na medição quantitativa de grupos funcionais orgânicos (especialmente C-H, N-H, C=C, C≡C, C=O, etc) e se apresenta como uma técnica rápida e eficiente em diversos campos de aplicação. As informações apresentadas no espectro infravermelho próximo podem ser empregadas para estimar a concentração de determinada substância ou uma propriedade física, dependendo da intensidade e/ou comprimento de onda dos espectros produzidos pela amostra (NISGOSKI, 2005).

Segundo Oliveira (2007), na região conhecida como infravermelho médio ocorrem as transições fundamentais, uma vez que o constituinte passa do estado fundamental, ou de menor energia, e chega ao estado imediatamente superior em energia. É nessa região que ocorrem as frequências de grupos, onde grupos funcionais possuem frequências características de absorção. Já na região conhecida como Infravermelho próximo, observam-se as transições correspondentes a modos de combinação ou harmônicos dos modos fundamentais. Um grande problema é que os espectros para essa região não possuem definições nas bandas características de grupos funcionais, causado por sobreposições e fenômenos de recombinação e ressonância de Fermi, dificultando sua interpretação. As ligações envolvidas são normalmente C-H, N-H, O-H.

Segundo Ribeiro (2009), a técnica envolve a aquisição de um espectro de absorbância/reflectância depois que a radiação de infravermelho próximo penetra em uma amostra. A reflectância da luz para cada comprimento de onda é medida com um espectrofotômetro (FIGURA 3) sendo utilizada para o cálculo da absorção. O espectro de absorção obtido (FIGURA 2.4) dá informação sobre as moléculas ou grupos moleculares envolvidos (So *et al.*, 2004) sendo comparado com medidas obtidas usando técnicas analíticas convencionais como a análise multivariada.

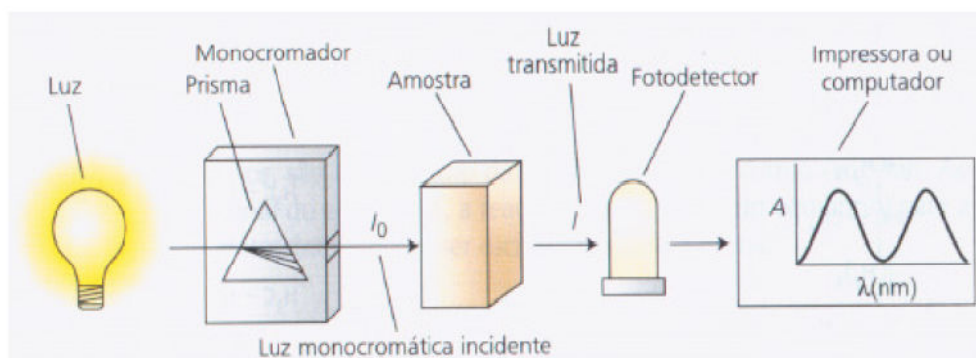


FIGURA 3 - ESQUEMA DE UM ESPECTROFOTÔMETRO.

FONTE: NISGOSKI, 2005.

O espectro na região infravermelho próximo não é de fácil interpretação, pois contém um alto número de bandas de fortes sobreposições. Entretanto, o mesmo contém informação sobre a molécula toda ou o sistema molecular. A energia absorvida pelo material é correlacionada com a propriedade desejada (NISGOSKI, 2005).

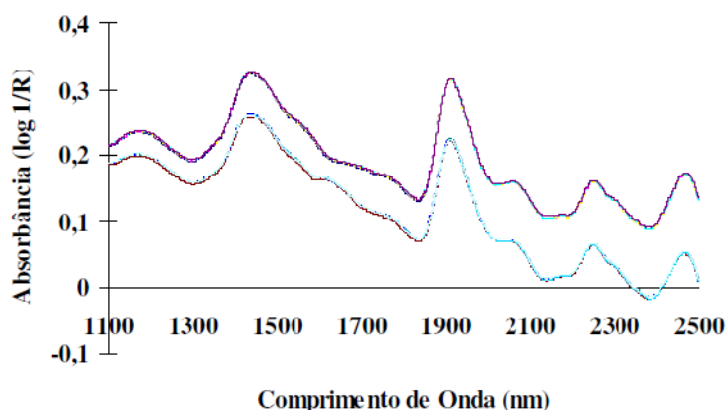


FIGURA 4 – ESPECTRO: GRÁFICO DE ABSORBÂNCIA X COMPRIMENTO DE ONDA GERADO PELO ESPECTROFOTÔMETRO.

FONTE: RIBEIRO, 2009.

Estas absorções não são muito fortes, e muitas vezes são sobrepostas, havendo assim a necessidade da aplicação de métodos de calibração multivariada para as determinações quantitativas. Dentre esses métodos, os mais utilizados são a Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês "*Principal Component Analysis*") e o método dos Mínimos Quadrados Parciais (PLS, do inglês "*Partial Least Squares*") (HARRIS, 2005; BORIN, 2003, citados por ARAÚJO, 2007).

Os átomos que compõem as moléculas também apresentam comportamento vibracional. A depender da massa e das ligações químicas em torno de um átomo, têm-se efeitos vibracionais distintos na molécula. Devido a este caráter vibracional, as moléculas, quando submetidas à ação de radiações, estão sujeitas ao desenvolvimento de uma série de efeitos inerentes às ondas eletromagnéticas, tais como absorção, refração, reflexão e espalhamento. Tais efeitos são específicos dos átomos presentes na molécula, bem como da região do espectro envolvida, permitindo a identificação de compostos (ARAÚJO, 2007).

A espectrofotometria de infravermelho está fundamentada na absorção de radiação por moléculas orgânicas. Tal efeito ocorre quando os conteúdos energéticos da radiação infravermelha incidente e do campo elétrico gerado pelas ligações químicas são similares, sendo associado a comprimentos de onda específicos. Porém, há uma divergência quanto ao início do comprimento de onda do infravermelho na literatura, sendo que a maioria dos livros disponíveis sobre o assunto descreve o intervalo como sendo entre 0,8 μ m e 1000 μ m. Podem-se discriminar três regiões dentro do infravermelho, denominadas de NIR (Infravermelho Próximo) que vai de 0,8 μ m a 2,5 μ m (12500 - 4000 cm^{-1}), MIR (Infravermelho Médio) de 2,5 μ m a 50 μ m (4000 - 200 cm^{-1}) e finalmente o FIR (Infravermelho Distante) de 50 μ m a 1000 μ m (200 - 10 cm^{-1}) (MENDHAM *et al.*, 2002, citado por ARAÚJO, 2007).

3.2.3 Princípio da Técnica NIRS

Em uma molécula, os átomos ocupam posições fixas que vibram dentro de um determinado espaço. Para a realização destas mudanças de posições dos elementos de uma molécula se requer a absorção de certa quantidade de energia

que oscila ao redor de uma frequência de 1013 Hz, a qual corresponde a região espectral do infravermelho próximo (NIRS). Com a tecnologia NIRS se irradia uma amostra, com uma ou várias bandas de comprimento de onda compreendidas entre 780 e 2500 nm, a radiação penetra na amostra, se excitam os modos de vibração das moléculas e posteriormente é refletida em todas as regiões produzindo-se um espectro de refletância que depende da composição da amostra (SKOOG; LEARY, 1996, citado por BERGERA *et al.*, 2006).

A parte crítica e fundamental é a calibração do aparelho NIRS. Esta calibração consiste em utilizar dados de análises laboratoriais convencionais e correlacionar o espectro infravermelho próximo com as características da amostra. No Brasil, o avanço da técnica para as nossas madeiras e polpas é de fundamental importância para o desenvolvimento do setor florestal. Essa técnica pode permitir a seleção precoce de indivíduos e não destrutivas, através da análise de uma grande quantidade de árvores e, segundo Antii *et al.* (2000), poderá ser feito o controle “on-line” dos processos de produção de celulose com o intuito da correção de eventuais erros ou mudanças na características da matéria prima (MILAGRES, 2009).

3.2.4 NIRS no Setor Florestal

As propriedades tecnológicas da madeira e de seus derivados são determinadas através de uma série de ensaios que envolvem diferentes técnicas analíticas, geralmente estes ensaios são feitos por amostragem ou usando métodos manuais que na maior parte são destrutivos. Apesar dos resultados obtidos por estas técnicas serem considerados bons para avaliação da qualidade da madeira, na maioria dos casos, as metodologias e as técnicas empregadas são antigas e em certos casos, fazem uso de diversas operações, das quais muitas laboriosas (CARNEIRO, 2008).

As primeiras aplicações industriais de espectroscopia na região do infravermelho eram para qualidade e controle de produção na indústria petroquímica, principalmente para combustíveis, lubrificantes e polímeros, como parte dos esforços industriais durante a segunda guerra mundial. Os instrumentos foram projetados pelas maiores companhias químicas da época (Dow, Shell e

Cynamid) e configurados somente para medidas de absorção na região do MIR (MILAGRES, 2009).

Atualmente, a espectroscopia no NIR tem sido freqüentemente aplicada como um método analítico que fornece resultados eficientes para determinação de moléculas orgânicas e variáveis qualitativas. Esta técnica está presente em praticamente todas as áreas, devido ao nível de desenvolvimento que esta tecnologia atingiu nos últimos anos. Para se ter uma idéia da ampla diversidade de aplicações da espectroscopia no NIR, os setores de maior utilização da técnica incluem áreas como agrícola, médica, têxtil, cosméticos, polímeros, tintas, ambiental, petroquímica, farmacêutica e florestal (CARNEIRO, 2008).

A espectroscopia no infravermelho próximo não foi considerada inicialmente como uma técnica analítica com algum valor prático, sendo originalmente uma extensão da região do visível que não foi explorada até por volta de 1970. Os primeiros trabalhos que proporcionaram interesse pelo estudo da espectroscopia no infravermelho próximo como uma ferramenta de análise na indústria foram desenvolvidos na década de setenta pelo grupo de pesquisa do professor Karl Norris, quando este era responsável por um grupo de pesquisa do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos. As limitações tecnológicas da época não permitiram o uso mais abrangente do infravermelho próximo como atualmente é observado em diversos setores industriais (MILAGRES, 2009).

Segundo Bergera *et al.* (2006), as aplicações mais recentes da tecnologia NIRS tem lugar nos setores relacionados com o meio ambiente, fármacos, cosméticos, biologia, medicina, indústria química, petroquímicas, têxteis e ultimamente a indústria alimentícia. Isto se deve porque a espectroscopia NIRS esta praticamente orientada a determinação e quantificação de compostos orgânicos, os quais se caracterizam pela presença de grupos funcionais como – OH, - NH, -CO, -CH nas amostras que se analisam.

Tradicionalmente, os ensaios realizados com o objetivo de avaliar as características tecnológicas da madeira são precisos, mas, em sua maioria, trabalhosos, demorados, caros e o número de amostras é limitado, dificultando, dessa forma, a caracterização desta matéria-prima e, conseqüentemente, a seleção de melhores árvores (VIANA, 2008).

Neste contexto, é importante investigar o uso de técnicas não destrutivas para uma adequada caracterização das propriedades da madeira. Tais técnicas devem ser de fácil e rápida determinação, permitindo a análise de um grande número de amostras e resultados representativos (VIANA, 2008).

Com o desenvolvimento de novas e sofisticadas técnicas instrumentais, metodologias de caracterização que possibilitam análises em tempo real (*on-line*) e a determinação de várias propriedades simultaneamente, vêm se tornando corriqueiras (CARNEIRO, 2008).

Na área florestal, muitos estudos vêm sendo desenvolvidos com a utilização da região do infravermelho próximo e técnicas de análises multivariadas para a predição de propriedades da madeira, sendo impulsionados com o início da revolução digital, que ocorreu na década de 80 (MILAGRES, 2009).

A técnica do NIRS pode ser usada com sucesso para prever o grau de cura da resina fenólica em papel kraft de forma não destrutiva, rápida e barata (MAGALHÃES *et al.*, 2009).

A Espectrometria NIR pode ser usada de modo rápido, econômico e não invasivo para predizer quantitativa e qualitativamente mudanças químicas induzidas em papel kraft para impregnação tratado com resinas fenólicas. As cinéticas da cura de resinas fenólicas agregadas a papel Kraft para impregnação podem ser também previstas mediante aplicação do NIR (MAGALHÃES *et al.*, 2009).

Em seu trabalho Samistraro (2008) estudou a determinação de propriedades químicas da polpa *kraft* e de propriedades físicas do produto final papel utilizando a técnica espectroscópica NIR e calibração multivariada (Regressão de Mínimos Quadrados Parciais).

Carneiro (2008) utilizou a técnica NIRS para construir modelos de calibração multivariada empregando o método de regressão por PLS e por seleção de faixas espectrais, iPLS, para quantificação das propriedades de massa específica e flexão estática em painéis de *Pinus*, obtendo como resultado com um coeficiente de correlação (R^2) de 0,82 para massa específica para PLS e 0,83 para iPLS, para flexão estática o MOE obteve um coeficiente de correlação de 0,80 para PLS, e 0,82 para iPLS. Para previsão das amostras externas com base no modelo desenvolvido com o espectro todo se obteve um SEP de 841,03 MPa e

um coeficiente de correlação de 0,78. Para previsão das amostras externas com base no modelo iPLS, obteve-se um SEP de 816,12 MPa e um coeficiente de correlação de 0,80.

Yamada *et al.* (2006), em seu trabalho estudou a transmitância do NIRS, como uma rápida ferramenta para a caracterização de árvores transgênicas para avaliar o conteúdo de lignina, celulose e xilose.

Nisgoski (2005) em seu estudo concluiu serem os espectros de infravermelho adequados para a predição da densidade da madeira. A espectroscopia no infravermelho próximo oferece um método rápido de análise química que fornece, em segundos, resultados de múltiplas propriedades em amostras não preparadas.

Campos (2008), em seu trabalho sobre Carvão: o efeito dos parâmetros da pirólise sobre a madeira de *Eucalyptus* e seus componentes químicos e predição da qualidade pela espectroscopia NIR, observou que a técnica NIRS se mostrou adequada para a predição dos teores de materiais voláteis e carbono fixo do carvão vegetal de híbridos de *Eucalyptus grandis* x *E. urophylla*, e que a ferramenta poderá ser importante nos programas de melhoramento de *Eucalyptus* para fins siderúrgicos, associando se à qualidade da madeira necessária para produzir o carvão desejado pela indústria.

Ribeiro (2009), em seu estudo que utilizou a técnicas não-destrutivas para caracterizar madeiras de *Pinus caribea* e *Eucalyptus grandis*, utilizou dentre as técnicas o Infravermelho Próximo. Para realizar seu trabalho o autor executou as análises laboratoriais de referência, para massa específica e para flexão estática, encontrando para estes testes valores iguais a 0,60g/cm³ para massa específica e MOE = 10390 MPa e MOR = 104,5MPa.

Hein *et al.* (2009), diz que como o NIRS é um método baseado em espectroscopia vibracional, é ligado diretamente as propriedades químicas do material investigado. Devido a isso Hein et al., (2009) cita Bailleres et al., (2002) que sugerem que as predições das propriedades da madeira a partir de espectros no NIR sejam realizadas somente para aquelas que dependem diretamente da composição química da madeira. No entanto Hein et al., (2009), cita vários trabalhos que tem mostrado que outras propriedades da madeira,

como densidade, ângulo microfibrilar e as propriedades de resistência e rigidez também podem ser estimadas por espectroscopia no infravermelho próximo.

3.2.5 Vantagens e Limitações da Técnica

A avaliação de propriedades físicas e mecânicas da madeira pelos métodos convencionais tem como característica, um grande volume de amostras de madeira em função das dimensões das amostras que seguem normas, tais como; NBR, ASTM e COPANT. Assim, o uso de uma técnica que não esteja vinculada a tais normas, como as técnicas não-destrutivas, onde uma pequena amostra é suficiente para realizar as correlações e fornecer resultados confiáveis, podendo gerar modelos de predição através da coleta de espectros é uma das principais vantagens do Infravermelho Próximo – NIRS.

Pela comparação com métodos convencionais, a Espectroscopia no infravermelho próximo é um método analítico rápido, de baixo consumo, que pode fazer uma análise de incremento com amostras do cerne e ajudar na avaliação não destrutiva das propriedades de árvores em pé. Além disso, um próprio modelo de calibração é estabelecido, predizendo várias propriedades da madeira que podem ser feitas usando o NIR (YU *et al.*, 2009).

Um problema enfrentado hoje está relacionado com a qualidade de seus produtos. A qualidade final do produto esta diretamente relacionada com as propriedades da madeira, cujas determinações quase sempre são realizadas por amostragem ou usando métodos manuais que na maioria das vezes são destrutivos. Por essas razões, as indústrias não conseguem garantir a qualidade total dos produtos de madeira, ocorrendo uma grande dispersão em suas propriedades (CARNEIRO, 2008).

A busca por novas tecnologias que garantam a uniformidade da qualidade dos produtos tem se tornado constante nas indústrias de celulose e papel. Para algumas propriedades os métodos tradicionais de análise requerem tempo e podem demorar até alguns dias para serem determinadas em laboratório, nesse sentido a Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR - Near Infrared) aliada a avançadas técnicas de calibração multivariada têm sido objeto de estudos. A

união destas tecnologias apresenta vantagens no processo de determinação de propriedades da madeira. Entre elas destacam – se: a otimização do tempo, a minimização de custos e a possibilidade de controle de qualidade aliada a um de monitoramento *on-line* para o processo industrial (SAMISTRARO, 2008).

A análise das informações espectrais e o desenvolvimento de modelos preditivos baseados em espectros são possíveis com o uso de técnicas de análise univariada ou multivariada de dados. Desse modo, dois conjuntos de informações são correlacionados: a matriz de informações espectrais (obtidos no espectrofotômetro) e a matriz de informações das propriedades da madeira, que são determinadas por métodos convencionais. Assim, a técnica NIRS fornece informação que torna possível a estimativa de propriedades da madeira (HEIN, 2008).

A técnica NIRS apresenta como vantagem análises não destrutivas, sem a utilização de produtos químicos, design robusto e compacto, análise múltipla de componentes, velocidade de resultados de análise (menos de um minuto), transferência de calibrações entre equipamentos, além do aumento de produção e contenção dos custos. Como desvantagem, a calibração requer tempo, cuidado e conhecimentos básicos de estatística e computação (CALDEIRA *et al.*, 2008)

As análises com NIRS envolvem um ou mais softwares estatísticos, que possibilitam a identificação, qualificação e quantificação das amostras. NIRS é um dos métodos laboratoriais e industriais mais rápidos de análise química disponível no mercado (BARCELLOS, 2007).

Os instrumentos NIR devem ser calibrados usando-se dados de laboratórios padrões utilizando métodos de referência. Um modelo de calibração pode ser assim desenvolvido, calculando-se a equação de regressão baseado em espectros de NIR e nas informações de referência conhecidas. O sistema NIRS é calibrado completamente em uma base de dados que caracterizam as amostras e modelos matemáticos com alta acurácia e predição. O conjunto de amostras deve ser representativo da variabilidade da população alvo da predição (BAILLÈRES *et al.*, 2002).

Como desvantagens é possível citar a sensibilidade relativamente baixa da espectroscopia no NIR que restringe sua aplicação a análises de constituintes em concentrações superiores a 0,1 %. Além disso, como determinações quantitativas

somente são possíveis através de prévia correlação entre os valores do parâmetro de interesse para um determinado grupo de amostras e os espectros obtidos, a técnica é dependente de metodologias analíticas bem estabelecidas para a determinação desse parâmetro durante a etapa de calibração (CARNEIRO, 2008).

Por outro lado, a espectroscopia no NIR apresenta uma série de vantagens como, por exemplo: determinações diretas (sem pré-tratamento) na amostra; obtenção rápida de resultados (em intervalos de tempo da ordem de minutos); possui um instrumental simples sendo possível de ser transportado a longas distâncias, visando seu uso em operações de fiscalização, a verificação da autenticidade de amostras existentes nas mais diversas formas; pastas, líquidas e sólidas, cujas espécies de interesse estejam presentes nos mais diversos teores; quantificação de forma segura, rápida, com simplicidade e confiabilidade metrológica; realiza análises não-destrutivas; análises “on-line” ou em tempo real (SCAFI, 2005, citado por CARNEIRO, 2008).

Na identificação de espécies o usos do NIR também tem evoluído, Ribeiro (2009), utilizou a técnica para realizar uma análise comparativa entre amostras de coníferas e folhosas, formadas por constituintes químicos diferentes, essa diferença foi registrada nos espectros de reflectância das amostras como ilustrado na Figura 5.

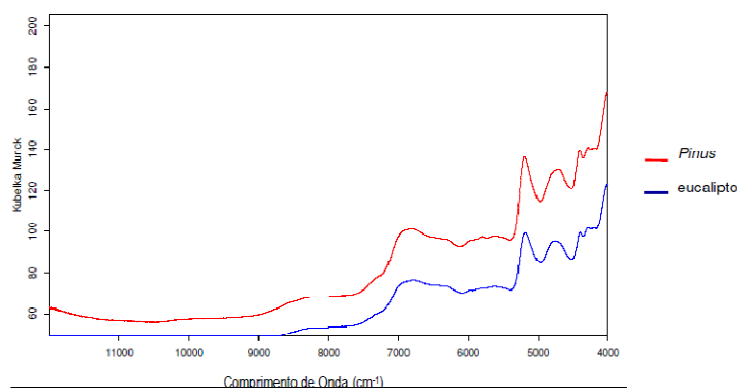


FIGURA 5 - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO DAS MADEIRAS DE *EUCALYPTUS* E *PINUS*.

FONTE: RIBEIRO, 2009.

Na produção de celulose e papel é de grande importância um controle rigoroso na qualidade da madeira e polpa celulósica para que possam ser garantidos padrões homogêneos no produto final. No processo industrial hoje há

uma grande necessidade de monitoramento rápido e confiável e é cada vez mais notável uma preocupação com a avaliação e padronização da matéria-prima. Técnicas alternativas como modelos de métodos multivariados usando espectroscopia NIR têm se mostrado uma ferramenta valiosa na análise da qualidade da matéria-prima empregada (SAMISTRARO, 2008).

Assim afirma Nisgoski (2005) embora seja um método de análise não destrutiva, eficiente, preciso, rápido, onde seus equipamentos podem ser compactos, portáteis e proporcionam uma análise múltipla de componentes, este método apresenta alguns aspectos que dificultam determinadas análises, tais como:

- Necessidade de uma curva do espectro para associar a cada material a ser analisado e no caso da madeira varia de acordo com a espécie, idade, ritmo de crescimento, tipo de amostra (sólida, serragem, disco, bagueta etc.);
- Qualquer erro de determinação da variável para formação da curva de calibração é incorporado para o método;
- Necessidade de ajustes/calibração (associação de espectros) para cada propriedade a ser avaliada;
- Proporciona uma avaliação superficial e pontual na madeira, apenas onde a luz penetra, não detectando defeitos ou variações internas.

3.2.6 Quimiometria

Segundo Zeni (2005), a Quimiometria pode ser definida como a utilização de métodos matemáticos e estatísticos os dados de origem para a obtenção de informações químicas. Consiste de um conjunto de técnicas de cálculo com o objetivo de promover a obtenção de informação útil de um conjunto complexo de dados, englobando conceitos de planejamento experimental, pré-processamento de dados, estatística e análise multivariada.

Na Quimiometria, algumas áreas muito aplicadas atualmente são: 1) calibração multivariada; 2) modelagem estrutura-(re)atividade; 3) reconhecimento de padrões, classificação e análises discriminantes; e 4) monitoramento e modelagem de processos multivariados(WOLD; SJOSTROM, 1998, citado por ZENI, 2005).

As aplicações analíticas da quimiometria são amplas e podem ser aplicadas em associação com diversos equipamentos. Dentre as vantagens oferecidas pela quimiometria está a boa exatidão e precisão nas predições e a rapidez e simplicidade em que os resultados são obtidos (Zeni, 2005).

Segundo Carneiro (2008), para que o tratamento quimiométrico possa ser aplicado, é necessário que os dados do sistema analisado estejam organizados em matrizes. Os espectros individuais das amostras são dispostos em uma matriz **X** ($n \times m$), na qual as linhas correspondem às amostras e as colunas são aos valores de medidas de intensidade em cada número de onda, denominadas de variáveis independentes. A disposição dos dados em uma matriz **X** pode ser observada na Figura 6.

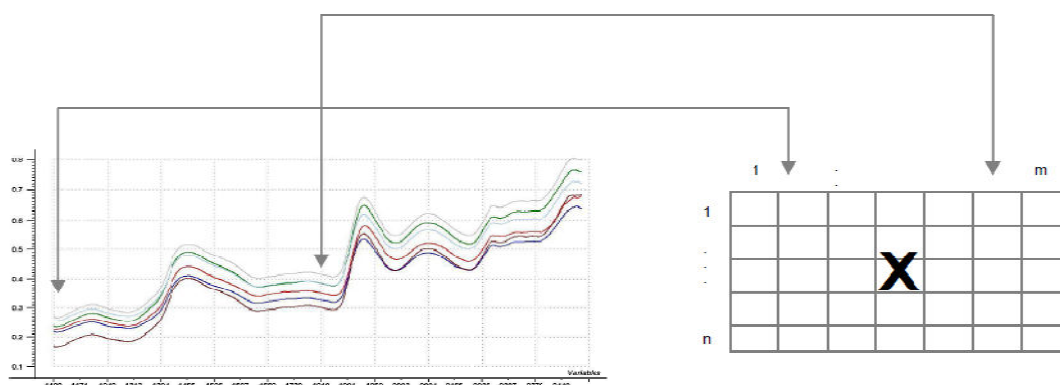


FIGURA 6 - CONSTRUÇÃO DA MATRIZ **X** A PARA CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA.
FONTE: CARNEIRO (2008).

Os valores das propriedades de interesse a serem estimadas são dispostos em uma matriz **Y**, cujas variáveis são denominadas **dependentes** (FERREIRA et al., 1999, citado por CARNEIRO 2008).

3.2.6.1 Método de análise multivariada

Omi *et al.* (1979, citado por Araujo, 2002), comentam que técnicas de análises estatísticas multivariadas, análises de agrupamentos e de componentes principais, são instrumentos que permitem determinar uma estrutura racional a um conjunto de informações experimentais, classificando-as e permitindo analisar as similaridades entre unidades experimentais que, em geral, variam com respeito a um grande número de características.

Devido ao crescente uso das técnicas de análises por Infravermelho e calibração multivariada, em 1995, a American Standard for Testing and Materials (ASTM) lançou a norma ASTM 1655-05, chamada de Práticas Padrão para Análises Quantitativas Multivariadas por Infravermelho (Médio e Próximo) que guia o processo de calibração multivariada (SAMISTRARO, 2008).

Existem diversas técnicas de estatística multivariada, com as mais variadas aplicações. Tais métodos podem ser classificados em dois tipos principais: os métodos de análise exploratória e os métodos de calibração multivariada. A aplicação de um ou outro método, ou até mesmo da combinação dos dois depende da natureza do problema que se deseja resolver, ou do tipo de informação que se deseja obter (MALINOWSKI, 1991, citado por CARNEIRO, 2008).

Ao se deparar com um conjunto de dados, principalmente aquele muito extenso, é necessário uma análise prévia inicial para avaliar-se a qualidade das informações disponíveis. Os métodos de análise exploratória têm por objetivo fazer a avaliação inicial dos dados para descobrir que tipo de informação pode-se extrair deles, e assim definir as diretrizes para um tratamento mais aprofundado. Isto é feito através da utilização de algoritmos que permitem reduzir a dimensão dos dados, ou organizá-los numa estrutura que facilite a visualização de todo o conjunto, de forma global. Para realizar esta análise inicial, os dois métodos estatísticos mais conhecidos são a Análise por Componentes Principais (PCA) e a Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA) (MALINOWSKI, 1991, citado por CARNEIRO, 2008).

3.2.7 Análise dos Componentes Principais – PCA

Segundo Campos (2008), a PCA dá a indicação do número de componentes principais que explicam a maior parte da variabilidade, distribuição espacial das amostras (*scores*), variáveis (comprimentos de onda) que portam mais informações (*loadings*) e existência de amostras anômalas.

O método PCA pode ser aplicado nas variáveis da matriz X que apresentam alto grau de colinearidade. Como consequência, informações

redundantes e a pequena variabilidade de ruídos podem ser removidos (MARTEN; TORMOD, 1989, citado por CARNEIRO, 2008).

Quando aplicamos um algoritmo de PCA num conjunto de variáveis, como por exemplo, espectros no infravermelho, o conjunto original destas variáveis é substituído por um novo conjunto de variáveis denominado de Componentes Principais (CPs). A principal característica deste novo conjunto é a ortogonalidade, porém o mesmo é facilmente reconstruído a partir da combinação linear das variáveis originais (espectros). Como vantagem, o novo conjunto de variáveis (CPs), geralmente concentra a maior parte da informação (variância) em poucas variáveis, diminuindo assim a dimensionalidade dos dados, sem perda significativa da informação química (CARNEIRO, 2008).

Cada componente principal tem um autovetor e um autovalor em particular. Os autovetores representam os vetores que explicam a máxima variância, que darão à direção dos novos eixos ou fatores (CARNEIRO, 2008).

As componentes principais são determinadas com base no critério de máxima variância. Cada subsequente componente principal descreve um máximo de variância, que não é modelada para formar a componente anterior. De acordo com esta afirmação, a primeira componente principal contém mais informação que a segunda componente, que por sua vez, contém mais informação que a terceira, desta forma sucessivamente (CARNEIRO, 2008).

As componentes principais podem fornecer a percentagem de variância contida em cada fator. Todas as componentes juntas em um modelo fornecem 100% de variância e a maior percentagem é explicada pela primeira componente principal (CARNEIRO, 2008).

O princípio da PCA é a aproximação da matriz original \mathbf{X} em um produto de duas matrizes menores: a matriz de *loadings* \mathbf{L} e a matriz de *scores* \mathbf{T} , dadas pela equação 1:

$$\mathbf{X} = \mathbf{T} \mathbf{P}^T$$

As colunas em \mathbf{T} são os vetores *scores* e as linhas em \mathbf{P} são chamadas de vetores *loadings* (ambos os vetores são ortogonais). Em termos geométricos, os *scores* são as novas coordenadas para o novo sistema de eixos e contém informações a respeito das amostras. Os *loadings* fornecem a direção dos eixos ou componentes principais e estão relacionados com informações sobre as variáveis (OTTO, 1999, citado por CARNEIRO 2008).

3.2.8 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais – PLS (PLS – Partial Least Squares).

A regressão por PLS é uma técnica multivariada empregada em modelos quantitativos. Utiliza toda informação espectral para extrair informações relevantes e relacioná-las com a variável de interesse (SAMISTRARO, 2008).

Por outro lado, a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) é a técnica mais comum de calibração multivariada para construção de modelos usando sinais de espectros (GELADI; KOWALSKI, 1986, citado por SILVA *et al.*, 2007). Em 1998, Spiegelman *et al.*, demonstraram que a seleção da região espectral a ser modelada pode melhorar o desempenho dessa técnica de calibração em relação aos modelos que empregam o espectro inteiro. Regiões específicas (ou sinais infravermelhos) são selecionadas onde a colinearidade não está tão presente, gerando modelos mais robustos. Na prática, a otimização dos modelos de regressão multivariados, está baseada na identificação de subconjuntos dos dados completos (sub-regiões espectrais), que combinados ou não, minimizam os erros de predição (SILVA *et al.*, 2007).

O método PLS é um método de regressão que fornece modelos que relacionam os blocos de variáveis X e Y . Deste modo, as informações das medidas espectrais e das concentrações ou propriedades são utilizadas simultaneamente na fase da calibração. É baseado no método PCA e utiliza as componentes principais para modelar os diferentes analitos e interferências nos dados de X (CARNEIRO, 2008).

A regressão através do método PLS pode solucionar problemas de colinearidade, com satisfatória habilidade de previsão. Por este motivo esta técnica é adequadamente aplicada em dados espectrais. As informações das variáveis são comprimidas, tornando-se mais robustos e como consequência, os modelos são mais fáceis de serem interpretados e os ruídos espectrais podem ser mantidos fora do modelo, na forma de resíduos (MARTENS; TORMOD, 1989 citado por CARNEIRO, 2008).

A regressão baseada em PLS segue as etapas de calibração (na qual são

utilizados os espectros de absorção das amostras do conjunto de calibração para a construção de um modelo matemático que melhor ajuste os dados espectrais aos valores de referência do parâmetro desejado); a validação interna (que avalia o erro de previsão de amostras que pertencem ao conjunto de calibração, também conhecida como validação cruzada); e validação externa (na qual se avalia o poder de previsão do modelo construído utilizando amostras externas ao conjunto ou que não participaram da etapa de calibração). Esse último conjunto de amostras é conhecido também como conjunto de validação (Scafi, 2005, citado por CARNEIRO, 2008).

A etapa de validação é extremamente importante, pois os resultados dessa etapa indicarão se o modelo construído é adequado ou não para efetuar a determinação do parâmetro desejado (CARNEIRO, 2008).

Carneiro (2008) utilizou o método PLS em seu trabalho na confecção de modelos de previsão para as variáveis Massa Específica Básica e Resistência a Flexão.

Os dados espectrais podem não ter uma distribuição adequada dificultando a sua interpretação, sendo necessário utilizar ferramentas de pré-processamento dos dados, com o objetivo de melhorar o modelo multivariado. A literatura reporta inúmeros procedimentos dentre eles: centrar na média, autoescalar os dados, normalização, alisamento, cálculo de derivada, correção da linha base, correção do fator multiplicativo do sinal (MSC) entre outros (MESSERSCHMIDT, 1999). Além disso, possíveis fontes de variações nos dados espectrais incluem orientação da amostra, imperfeições na superfície da amostra, no caso da madeira, espessura, direção das fibras, rugosidade, condições geométricas (TSUCHIKAWA *et al.*, 2000 citado por SAMISTRARO, 2008).

A eficiência dos modelos de calibração multivariada pode ser avaliada pelo cálculo dos valores da raiz quadrada do erro médio quadrático (RMSE – do inglês, *Root Mean Square Error*) (CARNEIRO, 2008).

Tais valores expressam a exatidão do modelo, ou seja, a proximidade entre o valor calculado pelo modelo (y_{prev}) e o valor verdadeiro ou obtido por um método de referência (y_{real}), definidos como: (Carneiro, 2008).

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_{prev} - y_{real})^2}{n}}$$

sendo n o número de amostras.

RMSEC, ou simplesmente SEC (*Standard Error of Calibration*), é o RMSE calculado a partir das amostras de calibração, isto é, uma medida do erro na modelagem. SECV a partir das amostras da validação cruzada e SEP das amostras do conjunto de previsão (NIEMEYER *et al.*, 1992, citado por CARNEIRO 2008).

Outros critérios considerados para avaliar a habilidade de previsão de um modelo é o coeficiente de correlação (R^2) e a Relação de desempenho do Desvio (RPD), obtida pela relação entre o desvio dos dados obtidos por análise convencional (Sdev) pelo erro padrão da validação cruzada (SECV) é outro critério bastante usado. Fornece uma padronização do erro padrão da previsão e torna possível a comparação de diferentes propriedades (WILLIAMS e SOBERING, 1993, citado por CARNEIRO, 2008).

Segundo Campos (2008) citando Williams e Sobering (1993), o coeficiente de determinação indica o grau de associação entre os valores de referência e os valores preditos nos modelos gerados, devendo ser o mais próximo de 1. O erro padrão da validação mede a eficiência do modelo de calibração na validação cruzada (SECV) ou predição (SEP). Assim, quanto maior o valor RPD, melhor é o modelo ajustado. Esta estatística foi utilizada pela primeira vez por estes autores e fornece uma base de padronização do erro de validação, possibilitando a comparação entre diferentes modelos.

3.2.9 Calibração

Martens e Tormod (1989, citado por Ribeiro, 2009), o número de componentes principais utilizados para a calibração influenciam bastante os resultados da modelagem. A calibração com um baixo número de fatores poderá fornecer resultados não satisfatórios, uma vez que toda a informação espectral disponível não é aproveitada. Por outro lado, se muitos componentes principais forem utilizados na calibração, ruídos poderão ser incluídos no processo de

modelagem, resultando em problemas na predição. O número ideal de componentes principais é estimado por validação cruzada.

A complexidade de análise dos espectros NIR, em função da sobreposição das bandas e das informações da amostra transportadas pela radiação requerem análise por técnicas especiais que utilizem toda a informação contida nos espectros, permitindo que mil ou mais comprimentos de onda que são registrados em um único espectro possam ser analisados. Essas técnicas são denominadas de técnicas multivariadas, onde há a relação de um conjunto de respostas, enquanto a calibração univariada relaciona uma única resposta (variável) com a propriedade de interesse (SAMISTRARO, 2008).

A calibração multivariada consiste em encontrar um algoritmo matemático que estabeleça uma relação entre os dados de referência do analito e a resposta instrumental (SAMISTRARO, 2008). Ferreira (1999, citado por Samistraro, 2008), cita que constantes de proporcionalidade individuais entre concentração e intensidade de absorção são construídas através de curvas de calibração em cada comprimento de onda.

Compreende as etapas de modelagem (calibração) e de validação (FERREIRA, 1999). O modelo matemático desenvolvido na etapa de calibração determina um vetor de coeficientes de regressão que estabelece uma relação entre o sinal medido e a propriedade que se deseja quantificar na amostra. Validar o modelo significa testar a confiabilidade da etapa de calibração, comparando os resultados previstos pelo modelo com os resultados esperados (MESSERSCHMIDT, 1999).

3.2.10 Validação externa e cruzada

Para Campos (2008), a etapa de validação tem o objetivo de verificar o desempenho de um dado modelo para predizer novas amostras desconhecidas. As respostas obtidas pela predição são comparadas com os valores reais e, quando os resíduos de predição são baixos, o modelo é validado. Para a validação dos modelos de calibração PLS adotam-se os seguintes métodos: - validação cruzada por segmentos ao acaso: as amostras são divididas em

segmentos que são excluídos da calibração e usados na predição; - validação externa: baseada em dois conjuntos de dados, um para a calibração e outro para a validação do modelo. O conjunto de dados para a validação deve conter entre 20% - 40% do total de amostras, a seleção dessas amostras pode ser manual ou randômica.

Oliveira (2006) em um estudo sobre análise de misturas diesel-óleos vegetais assim define a validação cruzada “Na validação cruzada de um modelo de calibração, uma amostra, ou mais de uma, são retiradas do conjunto das amostras de calibração. Os modelos de calibração são então elaborados com as amostras remanescentes para diferentes números de componentes principais, com a concentração da amostra que foi retirada determinada em cada modelo. Esse processo é repetido até que todas as amostras tenham suas concentrações determinadas”.

A validação pode ser do tipo interna ou externa. O tipo interna é aquela em que são usadas as mesmas amostras do conjunto de calibração (validação cruzada) e do tipo externa quando é usado um conjunto de amostras não utilizadas na calibração para avaliar a capacidade de predição (SAMISTRARO, 2008).

O procedimento na validação cruzada (Cross-Validation) se dá removendo uma amostra ou um determinado grupo de amostras da matriz de dados original. O modelo de calibração é estabelecido nessa matriz e a partir desse modelo as propriedades do conjunto removido são previstas, repetindo para cada amostra removida do conjunto ou para cada pequeno grupo de amostras. O parâmetro geralmente utilizado para verificar a eficácia do modelo é o erro da validação interna, que é dado pelo RMSEV (Root Mean Square Error of Validation) (SAMISTRARO, 2008).

3.2.11.1 Pré-tratamento espectral

Outra etapa prévia importante num tratamento de dados é a etapa do pré-tratamento. Muitas vezes os dados são expressos em grandezas diferentes, ou

apresentam muitos ruídos, e dependendo do tipo de informação que se deseja extrair, isto poderá ou não comprometer a análise. Um tratamento prévio dos dados muitas vezes resolve este tipo de problema (JOHNSON e WICHEM, 1998, citado por CARNEIRO 2008).

Medidas em diferentes unidades e variáveis com diferentes variâncias podem afetar a distribuição e uniformidade dos dados espectrais. Este fato pode ocasionar dificuldade na análise dos dados, interferindo na extração de informações relevantes, bem como na sua interpretação (Ferreira *et al.*, 1999 citado por Carneiro, 2008). Deste modo, há a necessidade de tratar os dados a serem analisados por meio de pré-tratamentos. Os espectros adquiridos neste trabalho sofreram algum tipo de operação matemática antes da calibração propriamente dita, objetivando a melhora dos resultados finais.

-Correção da linha de Base (*Baseline*): os espectros podem ter desvios da linha base, um método para este tipo de correção é o *Offset*, subtrai-se de cada variável do espectro um único valor (1ª. Variável) ou a média de uma faixa de variáveis.

- MSC (Correção de Espalhamento de Luz, do inglês, *Multiplicative Scatter Correction*): corrige o efeito do espalhamento da luz presente nos espectros obtidos por técnicas de reflexão, causados, principalmente, pela falta de homogeneidade ótica das amostras. A partir do espectro médio (\bar{x}_m) proveniente do conjunto de calibração, estimam-se por regressão para cada espectro individual (\bar{x}_i) os parâmetros a_i e b_i , como demonstrado na Figura 7 (SABIN *et al.*, 2004; POPPI, 2004, citado por CARNEIRO (2008).

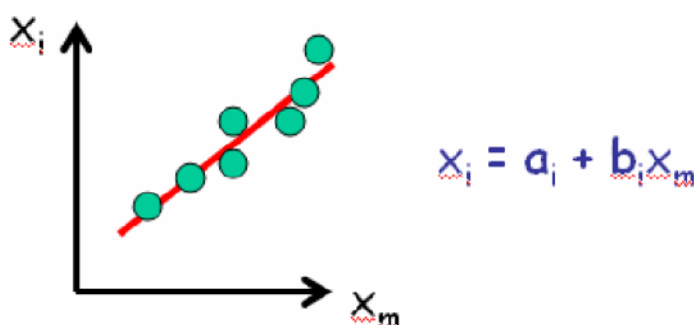


FIGURA 7 - BASE DO MÉTODO DO PRÉ-TRATAMENTO DE CORREÇÃO DE ESPALHAMENTO MULTIPLICATIVO (MSC).

FONTE: POPPI, 2004, citado por CARNEIRO 2008.

Os espectros foram processados integralmente e os dados centrados na média visando a redução da dimensão do modelo construído. Esta operação matemática consiste em subtrair o valor de cada elemento da coluna pelo valor médio dos elementos dessa coluna, resultando numa matriz onde todas as colunas têm a média igual a zero (MESSERSCHMIDT, 1999).

Segundo Samistraro (2008), diversos tipos de pré-processamento de dados podem ser aplicados aos espectros originais antes do desenvolvimento do modelo, pois a distribuição dos dados pode não ser adequada para a extração das informações. Assim, os procedimentos utilizados foram:

- Alisamento por média móvel - Um novo valor de ponto médio é calculado usando um número de pontos adjacentes onde os dados são ordenados em grupos. O primeiro grupo é obtido usando a série de valores à esquerda e à direita formando, assim, o ponto central. O próximo grupo é formado movendo-se um ponto a cima do primeiro valor, obtendo-se da mesma forma a média para o ponto central desse grupo e assim sucessivamente resultando em valores médios para todos os pontos. Usado para redução de ruídos espectrais;

- Normalização - O procedimento consiste em dividir cada intensidade do espectro pela média e usado para deixar os dados numa mesma escala;

- Correção Multiplicativa do Sinal (MSC) - Cada espectro é corrigido em relação ao espectro de uma amostra referência (correspondente à média espectral das amostras) de forma que todas tenham o mesmo nível de espalhamento da amostra referência. Os efeitos podem ser causados, por exemplo, por fenômenos físicos e tamanho de partículas os quais influenciam diretamente na forma dos espectros. Esse pré-processamento corrige as variações do espalhamento da radiação e assume o mesmo coeficiente de espalhamento para todos os comprimentos de onda, não levando em consideração variações devidas às variações químicas.

- Variação Normal Padrão (SNV) - Nesse procedimento cada espectro é corrigido individualmente sendo os valores centrados e posteriormente escalados pelo desvio padrão calculado dos valores espectrais individuais e usado para remover a variação da inclinação e corrigir os efeitos do espalhamento da radiação. O resultado é similar ao MSC e:

- Primeira e Segunda Derivada - Com o cálculo da primeira derivada variações da linha de base são eliminadas, mas também pequenas diferenças espectrais são realçadas e a segunda derivada remove variações na inclinação. Os pré-processamentos foram aplicados conforme estudo preliminar do espectro, ou região espectral de interesse e objetivando a minimização do RMSEP (Root Mean Square Error of Prediction).

3.2.11.2 Seleção de variáveis

Segundo Carneiro (2008), as técnicas espectroscópicas geralmente originam um grande número de variáveis, tornando o processo de regressão muito demorado. Além disso, algumas variáveis contêm informações que não são pertinentes ao analito (ruídos) ou podem ser colineares (informações redundantes). Adicionalmente, existem regiões espectrais, nas quais as variações das concentrações de um determinado composto não causam variações nos valores de absorbância.

Deste modo, a habilidade de previsão do modelo de calibração é afetada pelo excesso de variáveis, podendo ter seu desempenho diminuído. Em contrapartida, a escolha das regiões espectrais ou de variáveis específicas pode melhorar a eficiência dos modelos de calibração. Os benefícios da seleção da região espectral adequada relacionam-se com a estabilidade do modelo de calibração em relação à colinearidade, como também na interpretação das relações entre modelo e composição da amostra (JIANG *et al.*, 2002, citado por CARNEIRO 2008).

Carneiro (2008) usou em seu trabalho o método iPLS, que é uma extensão iterativa para o PLS, que desenvolve modelos locais PLS em subintervalos eqüidistantes de toda a região do espectro.

O principal objetivo deste método é prever informação relevante nas diferentes subdivisões do espectro global, de forma a remover as regiões espectrais cujas variáveis se apresentam como supostamente de menor relevância e/ou interferentes. A partir deste ponto, um novo modelo PLS é

construído a partir das variáveis selecionadas (NORGAARD *et al.*, 2000 citado por CARNEIRO, 2008).

A escolha do número de variáveis latentes é um dos parâmetros mais importantes no desenvolvimento do modelo. A validação cruzada foi utilizada como ferramenta no auxílio da seleção do número de variáveis latentes. Se o número for muito baixo, informações importantes podem não ser modeladas e se for alto, embora melhore o ajuste do modelo de calibração, incluirá ruído no modelo. Se o número de variáveis latentes não for adequado prejudicará o modelo (SAMISTRARO, 2008).

A determinação do número variável latentes é um fator relevante para a qualidade do modelo elaborado quando se utiliza uma técnica de calibração baseada no método PCA, como é o caso do PLS. Existe para cada modelo um número ótimo de fatores, com informações suficientes para o modelamento, sem causar o efeito de superajustamento ou “*overfitting*”, causado principalmente por um número excessivo de fatores no modelo. O superajustamento é indesejável, pois pode incluir informações irrelevantes como ruídos e interferências e também pode apresentar baixa habilidade de previsão. Por outro lado, a inclusão de um número muito baixo de fatores pode deixar de modelar muitas informações importantes ocasionando o efeito de “*underfitting*” ou ajustamento inferior (CARNEIRO, 2008).

Para Samistraro (2008), o parâmetro envolvido na seleção das variáveis latentes para cada modelo desenvolvido foi o que proporcionou o menor erro médio quadrático de previsão (RMSEP) na validação cruzada. Os valores previstos pelo modelo e os valores referência foram então comparados.

3.2.11.3 Detecção de outliers

Anomalias são elementos muito diferentes ou que apresentam erros grosseiros quando comparados à maioria dos dados. Por este motivo é necessária a identificação e eliminação destes elementos já no processo de calibração, pois caso contrário pode-se obter um modelo não representativo.

Estas amostras anômalas também podem ser encontradas nos dados utilizados para a previsão do modelo (CARNEIRO, 2008).

Nas últimas décadas, métodos estatísticos robustos têm sido desenvolvidos a partir da identificação e remoção automática das anomalias. No entanto, tal procedimento deve ser tomado com alguma cautela, pois algumas vezes a presença de uma amostra diferente das demais pode conter, ao invés de erros, informações importantes que não são encontradas nos outros dados e, dessa forma, sua presença irá contribuir muito para o desenvolvimento do modelo (MARTENS e TORMOD, 1989, citado por CARNEIRO, 2008).

Os métodos utilizados para detecção e eliminação de anomalias neste trabalho foram baseados nos estudos de “*leverages*” e análise residual, seguindo as recomendações da norma ASTM E 1655-00 citado por CARNEIRO, 2008).

“*Leverage*” representa a influência de uma amostra no modelo de regressão. Geometricamente pode ser interpretada como a distância de uma amostra ao centróide do conjunto de dados. Se a amostra tem um valor de “*leverage*” pequeno significa que ela está tendo pouca influência no modelo, mas se esse valor é alto e há uma discrepância em relação ao conjunto amostral, a amostra pode estar exercendo uma influência negativa no modelo (SAMISTRARO, 2008).

3.3 ESPECTROSCOPIA ÓPTICA E A MADEIRA

A técnica de infravermelho próximo é uma tecnologia que pode ser utilizada na separação ou agrupamento de madeiras e identificação das mesmas. Observa-se que ao tentar separar em dois grupos distintos, as madeiras de *Pinus* e *Eucalyptus*, não importa a face que for utilizada para a aquisição dos espectros, a separação ocorre de forma bem definida (RIBEIRO, 2009).

Várias propriedades químicas, densidade, características anatômicas, ângulo da microfibrilar e propriedades de resistência também tem sido estimadas

por NIRS (SCHIMLECK e WORKMAN, 2004, PASQUINI *et al.*, 2007, TSUCHIKAWA, 2007, citado por PEREZ *et al.*, 2008).

A NIRS é amplamente utilizada na predição de propriedades químicas e físicas em variados campos industriais, seja de alimentos, agrícola, farmacêutico, químico, do petróleo e tantos mais. A principal vantagem desta ferramenta analítica é a possibilidade de determinar tanto propriedades químicas como físicas de um amplo número de amostras por meio de técnica de espectroscopia rápida, não-destrutiva e precisa. Por outro lado, devido a complexidade dos espectros NIR, todas as medições dependem de uma calibração externa (PEREZ *et al.*, 2008).

Existe um significativo interesse no melhoramento genético das espécies quanto nas propriedades da madeira ou uma mudança dos procedimentos silviculturais. Porém, a capacidade para avaliar muitas características são tradicionalmente difíceis e demoradas. Como 1000 a 2000 árvores podem ser avaliadas em uma fábrica com uma simples avaliação da ferramenta NIR, executando avaliações rápidas e precisas em muitas propriedades da madeira (SO *et al.* 2002, citado por VIA, 2004). O profundo conhecimento de suas propriedades torna-se, dessa forma, fundamental. Atualmente, esse conhecimento baseia-se em resultados obtidos a partir de ensaios de natureza destrutiva que, além de onerosos e laboriosos, muitas vezes inviabilizam a utilização futura do material (CARNEIRO, 2008).

Na maioria das vezes os métodos não-destrutivos se baseiam nas correlações e ajuste de modelos de calibração entre as propriedades de interesse e outras de mais fácil mensuração, o que caracteriza também, como métodos indiretos (ABRAHÃO, 2005).

Segundo Bailleres *et al.* (2002) os custos são altos e a morosidade dos métodos tradicionais de determinação de propriedades tecnológicas da madeira as maiores restrições na triagem de indivíduos em extensos programas de melhoramento genético florestal. Ainda segundo Bailleres *et al.* (2002) a espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS – *Near Infrared Spectroscopy*) como uma alternativa viável aos métodos tradicionais. De fato, muitos trabalhos tem sido desenvolvidos ao redor do mundo com o emprego da NIRS para a

determinação de propriedades da madeira principalmente no setor de celulose e papel (ABRAHÃO, 2005).

A espectrofotometria na região do infravermelho próximo (NIR, do inglês *near infrared*) tem sido aplicada freqüentemente como um método analítico que fornece resultados rápidos e satisfatórios, possibilitando a realização de análises não destrutivas, a obtenção de imensos conjuntos de dados e a aplicação de técnicas de Quimiometria. A Quimiometria consiste na utilização de métodos estatísticos e álgebra de matrizes para interpretação e derivação de modelos a partir de medidas obtidas em análises químicas, com o intuito de mensurar propriedades de substâncias. Além disso, a instrumentação é relativamente simples, os sistemas ópticos podem ser facilmente adquiridos e quase todos os compostos orgânicos absorvem nesta região (SIESLER, 1991, citado por ARAÚJO, 2007).

No Brasil, a aplicação da espectroscopia no infravermelho próximo, nos últimos cinco anos, tem sido focada na análise de solos, medicamentos falsificados, controle de qualidade de lubrificantes e combustíveis como o petróleo (PANTOJA, 2006). Na área florestal um dos trabalhos pioneiros foi o de Nisgoski (2005) onde são relacionadas informações obtidas pela espectroscopia no infravermelho próximo com características anatômicas da madeira e propriedades do papel de *Pinus taeda*. Nisgoski (2005) em seu estudo concluiu serem os espectros de infravermelho adequados para a predição da densidade da madeira. A espectroscopia no infravermelho próximo oferece um método rápido de análise química que fornece, em segundos, resultados de múltiplas propriedades em amostras não preparadas.

De acordo com Pasquini (2003) as primeiras contribuições do Brasil para o campo de aplicação analítica do *NIRS* foram às publicações de Nishiyama et al. (1991), e nessa mesma década a aparição no mercado de espectroscópios com Transformada de Fourier, resultou em um incremento da expansão desta técnica, vislumbrando-se o surgimento de um dos mais potentes métodos de análise química de substâncias.

Muitos estudos na área florestal vem sendo desenvolvidos com a utilização do infravermelho próximo e técnicas de análise multivariada para a predição de

propriedades da madeira como Módulo de Elasticidade (MOE) e módulo de ruptura (MOR) (Hoffmeyer e Pedersen 1995; Schimleck *et al.*, 2001, 2002 . Kelley *et al.*, 2004, Via 2004), densidade básica (Hoffmeyer e Pedersen 1995; Schimleck *et al.*, 1999, 2001a, Hauksson *et al.*, 2001, Via, 2004, citados por Nisgoski, 2005).

Usando NIRS, Schimleck *et al.*, (1999) relataram sucessos no desenvolvimento de um modelo de calibração para a madeira, na forma de serragem para a predição da massa específica básica da madeira de *Eucalyptus globulus*.

Thum e Meder (2001) citado por Barcellos (2007), irradiando diretamente a madeira sólida de *Pinus radiata*, na forma de corpos de prova, obtiveram bons resultados em seus modelos de calibração com NIRS, para a predição do módulo de elasticidade na flexão.

Gindl *et al.*, (2001) citado por Barcellos (2007), também irradiando NIRS na madeira sólida de *Larix occidentalis*, na forma de corpos de prova demonstraram que o NIRS é uma excelente ferramenta para estimar os módulos de ruptura e da elasticidade na flexão e na resistência à compressão.

Barcellos (2007) utilizando o Nir, com espectros na faixa de 1500 a 2000 nm, para estimar o carbono fixo em doze espécies, obteve na calibração um coeficiente de correlação (R) igual a 0,82, enquanto que o coeficiente de correlação (R) foi de 0,85 na validação. Ainda segundo Barcellos (2007), quando se realiza u ajuste individual por espécie, tende-se a obter melhores coeficientes de correlação na calibração e validação. Das doze espécies, dez apresentaram melhores correlações na calibração e onze na validação em relação ao ajuste para todas as espécies. O maior coeficiente de correlação foi obtido em *E. urophylla* clonado (R= 0,97). Na validação, os maiores coeficientes de correlação foram obtidos em *E. urophylla* clonado (R= 0,99), *Caryocar brasiliense* (R=0,99) e o menor valor de correlação na espécie *Bowdichia virgiloides* (R=0,84).

Hoje, a gama de modelos de espectroscopia no NIR tem mostrado sucesso na rápida avaliação de árvores na morfologia de fibras e química. Porém, a resposta dos espectros varia de espécie para espécie (VIA, 2004).

Algumas das características mais importantes que podem ser obtidas por NIR são MFA (ângulo Microfibrilar), comprimento dos traqueídeos, lignina, extrativos, densidade, resistência e dureza. Uma mudança em quaisquer destas

características influenciam diretamente na qualidade do produto final, na polpa, papel, madeira, chapas de fibras, plywood ou de outros produtos compostos de madeira. Por exemplo, para a polpa e papel, um aumento na densidade aumentará o rendimento de polpa e papel, mas diminuirá a resistência ao estouro e a compressão. Para produtos de madeira sólida, o aumento em densidade aumentará o MOR (módulo de ruptura) e o MOE (módulo de elasticidade). Adicionalmente, uma mudança no ângulo microfibrilar e na densidade podem influenciar nas propriedades de contração da madeira (SHUPE *et al.*, 1996; SHUPE *et al.*, 1998, citado por VIA 2004). Com a expansão destas indústrias, escassez de matéria-prima e mercados cada vez mais exigente, estas indústrias devem ser mais eficientes quanto aos seus processos empregados, utilizando informações seguras, precisas e diretamente relacionadas ao produto que se deseja obter (CARNEIRO, 2008).

Segundo Ross *et al.* (1998) apud Ribeiro (2009) a avaliação não destrutiva é uma técnica de identificação das propriedades de um determinado material, realizada com a utilização de ensaios não destrutivos nos materiais, para verificar a existência ou não de descontinuidades ou defeitos, por meio de princípios físicos definidos, sem alterar suas características físicas, químicas, mecânicas ou dimensionais e sem interferir em seu uso posterior.

Ribeiro (2009) cita que vários autores (Pantoja, 2006; Shimoyama, 2005; Ross *et al.* 2004; Calil Júnior e Mimá, 2003) destacam as vantagens da utilização dos métodos não destrutivos sobre os métodos convencionais, dentre elas a possibilidade de utilização posterior da peça testada; a rapidez de aplicação do método; a confiabilidade dos valores obtidos; redução das perdas de material; classificação de peças em classes de qualidade e resistência; detecção de defeitos internos antes do beneficiamento, além das vantagens financeiras proporcionadas pelo conjunto de vantagens citadas.

Vários estudos recentes tem utilizado a técnica do NIR, podemos citar Karaman (2008) que realizou um estudo construindo modelos de calibração de multivariadas para determinar o conteúdo de extrativos e lignina em duas espécies de coníferas (*Turkish pine*) e (*Anatolian black pine*), usando o espectroscopia no infravermelho próximo e no infravermelho médio. Ainda segundo Karaman (2008) é possível economizar tempo, esforço e dinheiro,

usando estes tipos de modelos de calibração para espécies de madeiras diferentes.

Para madeiras sólidas o aumento da densidade tem correlação positiva com MOE e MOR, o que faz da melhora da densidade uma meta importante. Na Nova Zelândia, amostras de madeiras foram avaliadas com NIR e foram classificadas com sucesso para MOE e MOR (MEDER *et al.*, 2003, citado por VIA, 2004). A habilidade do NIR para avaliar MOE e MOR, é atribuída a absorbância da luz pela lignina e celulose com comprimentos de ondas específicos, e avaliações não-destrutivas tem obtido grandes êxitos em pequenas amostras de madeiras claras (McLELLAN *et al.*, 1991ab; GINDL *et al.*, 2001; RIALS *et al.*, 2002; KELLY *et al.*, 2004, citados por VIA, 2004).

Segundo Via (2004) também tem aumentado o interesse no uso do NIR para avaliar características secundárias como o ângulo microfibrilar (MFA) e o comprimento dos traqueídeos. Específicos comprimentos de onda não foram informados para o comprimento de traqueídeos, enquanto os seguintes comprimentos de onda mostraram variar com o MFA: 1470, 1510, 2458, 2326 nm (SCHIMLECK e EVANS 2002, citado por VIA, 2004).

Zbonak e Bush (2006) citam que vários trabalhos já foram feitos para avaliar a relação do ângulo microfibrilar e as propriedades de resistência de fibras individuais e estes estudos mostraram que aquelas fibras com menor ângulo microfibrilar foram caracterizadas por apresentarem maiores tensões e propriedades de tração, e também um alto módulo de elasticidade.

Com todas as propriedades possíveis de serem avaliadas com o uso do NIR, devemos considerar que valores diferentes podem ser obtidos, dependendo de qual face será exposta à radiação infravermelha, uma vez que a composição anatômica diferenciada conforme a face pode influenciar na qualidade do espectro observado.

Além disso, criando programas de seleção genética é focalizando uma estreita base genética, assim há uma baixa variabilidade das características entre as árvores selecionadas em contraste com as altas variações que podem ocorrer dentro das espécies. Predizer as propriedades tecnológicas de interesse é um real desafio dentro destas condições. Infelizmente, o custo e o tempo requerido para realizar uma avaliação tradicional tecnologia e química das características da

madeira para criar programas é ainda uma grande restrição. Espectrometria do infravermelho próximo (NIRS) é um método altamente promissor que pode ser adaptado para medidas rápidas em madeiras (BAILERES *et al.*, 2002).

Com o desenvolvimento de novas e sofisticadas técnicas instrumentais, metodologias de caracterização que possibilitam análises em tempo real (*on-line*) e a determinação de várias propriedades simultaneamente, vêm se tornando corriqueiras (CARNEIRO, 2008).

O que torna possível a previsão das propriedades não químicas da madeira, como massa específica, módulo de elasticidade, ângulo microfibrilar é o fato que todas estas propriedades sofrem alguma influência da constituição química da madeira (Hein, 2008). Um exemplo é a relação entre os comprimentos de onda associados à celulose, ângulo microfibrilar e módulo de elasticidade (MOE) (SCHIMLECK *et al.*, 2001, citado por CARNEIRO, 2008).

4. MATERIAL E MÉTODOS

Esta pesquisa foi desenvolvida na Universidade Federal do Paraná – LANAQM (Laboratório de Anatomia e Qualidade da Madeira) em conjunto com o LPF/UFSM – Laboratório de Produtos Florestais da Universidade Federal de Santa Maria.

O material utilizado na análise de flexão estática foi composto por 66 árvores de *Eucalyptus grandis* Hil ex Maiden, (totalizando um total de 1.073 corpos de prova) de um plantio comercial localizado no litoral do Rio Grande do Sul, no município de Osório, na Fazenda Passinhos. O povoamento foi implantado sob espaçamento 3 x 2 metros. Com 27 anos de idade, distribuídas em 90,9 hectares, às árvores foram selecionadas por sua dominância fenotípica, que apresentaram diâmetro a altura do peito (DAP) médio igual a 66,41 cm e altura total (ht) igual a 49, 87 m, e altura comercial (hc) média igual a 37, 46 m.

4.1. ANÁLISES DE REFERÊNCIA

Após o abate das árvores foram retiradas duas toras de quatro metros de comprimento médio (entre DAP e 25% da altura). Foram retiradas destas, pranchões centrais contendo a medula, com aproximadamente 8 cm de espessura. Após a secagem ao ar livre dos pranchões centrais, os mesmos foram levados até a Marcenaria da UFSM onde foram confeccionados os corpos de prova para os ensaios de flexão estática, retirados da base de cada pranchão, segundo a norma ASTM D143-94 (1995).

Segundo a norma as amostras apresentam as seguintes dimensões, 2,5 cm x 2,5 cm x 41 cm (espessura x base x comprimento, respectivamente). As amostras utilizadas nos testes foram preparadas obedecendo ao esquema de corte na Figura 8.

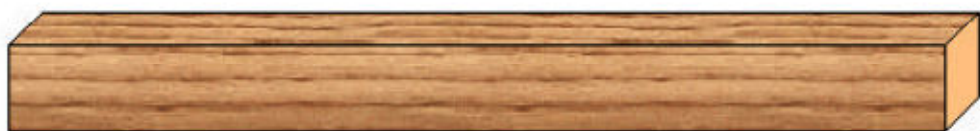


FIGURA 8: ESQUEMA DE CORPOS DE PROVA PARA OS ENSAIOS DE FLEXÃO ESTÁTICA.
FONTE: O autor (2010)

A retirada e a marcação dos corpos de prova dos pranchões seguiram a seqüência na direção casca-medula conforme ilustra a figura.

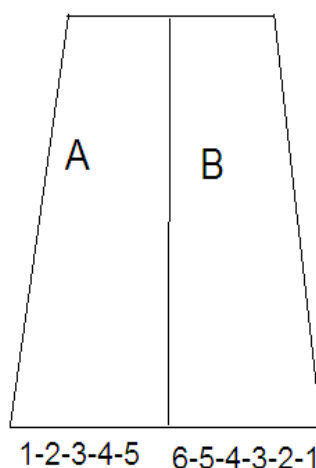


FIGURA 9: ESQUEMA DE RETIRADA DOS CORPOS DE PROVA DE FLEXÃO ESTÁTICA DOS PRANCHÕES CENTRAIS.
FONTE: O autor (2010)

As amostras, após sua confecção, foram mantidas em câmara climatizada a 20°C e 65% de UR até peso constante, para posterior avaliação das propriedades mecânicas e físicas.

4.2 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE FLEXÃO ESTÁTICA E DA COLETA DE DADOS PARA O CÁLCULO DA MASSA ESPECÍFICA.

No momento do teste suas dimensões reais foram tomadas (altura x base x comprimento), bem como seu peso, para posterior determinação da massa específica.

Na realização do teste o corpo de prova foi apoiado em um vão de 36 cm, onde no centro da amostra foi aplicada a carga, utilizando a escala da máquina de

uma tonelada a uma velocidade continua de 1,3mm/min. Respeitou-se ainda a posição da amostra sendo que a face tangencial à medula permaneceu orientada para cima, local onde foi aplicada a carga.

Os testes foram realizados da maneira que os dados (carga (kgf) e deformação (mm)), foram passados para o computador automaticamente e a partir destes foram calculados MOE e MOR, através de planilha eletrônica.

Os ensaios mecânicos foram conduzidos em Máquina Universal de Ensaio de Materiais, marca Wolpert, do Laboratório de Produtos Florestais, do Departamento de Ciências Florestais da UFSM.

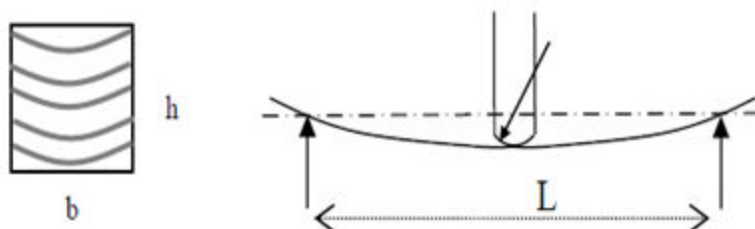


FIGURA 10 - ESQUEMA DO ENSAIO DE FLEXÃO PELA NORMA ASTM D 143, onde; b= base, h= altura, e L= vão entre os apoios com distância fixa de 36 cm.
FONTE: SANTOS, 2007.

O MOE e foi calculado pela equação:

$$MOE = \frac{1}{4} * \frac{Xc * L^3}{b * h^3}$$

Onde:

MOE = módulo de elasticidade (kgf/cm²);

Xc = coeficiente b1 da regressão (a + b1x), dando a inclinação da reta (kgf/cm);

L = vão (360 mm);

b = base da peça medida no centro do vão (cm);

h = altura da peça medida no centro do vão (cm);

Enquanto que se utilizou a seguinte equação para o cálculo do MOR;

$$MOR = \frac{3}{2} * \frac{P_{m\acute{a}x} * L}{b * h^2}$$

Onde:

MOR = módulo de elasticidade (Kgf/cm²);

$P_{m\acute{a}x}$ = carga máxima no momento da ruptura (Kgf);

L = vão (360 mm);

b = base da peça medida no centro do vão (cm);

h = altura da peça medida no centro do vão (cm);

Segundo Kollmann *apud* Stumpp (2000), a massa específica aparente é uma característica determinante na resistência da madeira. Neste trabalho foram utilizados corpos de prova de Flexão Estática. A Massa específica foi definida como:

$$Me_{12\%} = \frac{m_{12\%}}{vol\ 12\%}$$

e

$$Me_{basica} = \frac{m_{0\%}}{vol_{12\%}}$$

Sendo que:

me 12% = massa em gramas do CP a 12% de umidade;

me basica = massa em gramas do CP seco em estufa a 103° C;

V 12% = volume do CP em cm³.

Para o cálculo do teor de umidade em porcentagem (TU%), se utilizou o massa em gramas dos corpos de prova a umidade de 12% (Pu) e seu peso seco em estufa a 103°C(Ps), como mostra a fórmula abaixo:

$$TU = \frac{Pu - Ps}{Ps} \times 100$$

Após a determinação do MOE e MOR, estes valores foram corrigidos para um teor de umidade de 12% (visto que nem todas as peças apresentavam

exatamente este teor no momento dos testes), a fim de se padronizar os dados. A correção foi feita pela expressão (Bodig e Jayne, *apud* Haselein, 2002):

$$\text{Log}(M) = \text{Log}(m) + \left[\frac{(TU_m - TU_M)}{PSF - TU_M} \right] * \text{Log}(f)$$

Onde:

M = valor de MOE ou MOR corrigido, a 12% de umidade;

m = valor de MOE ou MOR ao teor de umidade no momento do teste;

TU_m = teor de umidade no momento do teste;

TU_M = teor de umidade desejado (12%);

PSF = ponto de saturação das fibras (30%);

f = fator de correção (razão entre valores para madeira seca e a madeira a 12% de umidade). Os valores usados foram 1,29 para MOE e 1,40 para MOR.

Para tanto foi feita ANOVA para MOE e MOR das árvores matrizes, talhões e toras de onde foram retirados os corpos de prova. Já para MOE e MOR em função da massa específica, foi feita análise de regressão.

4.3 OBTENÇÃO DOS ESPECTROS NO INFRAVERMELHO – NIR

4.3.2. Aquisição dos espectros de NIR na madeira

Para a coleta de espectros no Infravermelho – NIR foi utilizado à amostra, retirada de cada corpo de prova de flexão estática já testado, que esta representada na figura abaixo, Figura 11.



FIGURA 11 - ESQUEMA QUE DEMONSTRA COMO SERÁ AVALIADO O CORPO DE PROVA NO NIR, UTILIZANDO UMA AMOSTRA DE CADA CORPO DE PROVA DE FLEXÃO ESTÁTICA JÁ TESTADO.

FONTE: O autor (2010).

Para a coleta dos espectros no Infravermelho Próximo foi utilizado à amostra, que possui as faces bem orientadas nos sentidos RD (radial), TG (tangencial) e TR (transversal).

Os corpos-de-prova foram climatizados em um ambiente controlado ($20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ de temperatura e $65\% \pm 1\%$ de umidade relativa), até atingirem a umidade de aproximadamente 12%. Nessa situação, no Laboratório de Anatomia e Qualidade da Madeira foram obtidos os espectros em espectrofotômetro de infravermelho próximo, da Marca Bruker –Tensor 37, e conjunto com o programa OPUS versão 4.2. A aquisição espectral foi realizada na região de 9000 a 4000 cm^{-1} com resolução espectral de 8 cm^{-1} em modo de absorbância. O aparelho utiliza como referência para calibrar a absorção da luz infravermelha próxima uma base com superfície banhada a ouro. O espectro de cada amostra foi obtido por meio da média de 64 varreduras. Este aparelho emprega transformada de Fourier e usa como fonte de radiação luminosa uma lâmpada do tipo halogênio.



FIGURA 12 - ESPECTROFOTÔMETRO UTILIZADO NA COLETA DOS ESPECTROS.
FONTE: O autor (2010)

Para a aquisição dos espectros foram realizadas leituras de absorbância nas faces tangencial, radial e transversal das 224 sub-amostras. A aquisição dos espectros foi realizada em sala climatizada ($U_{eq} = 12\%$)

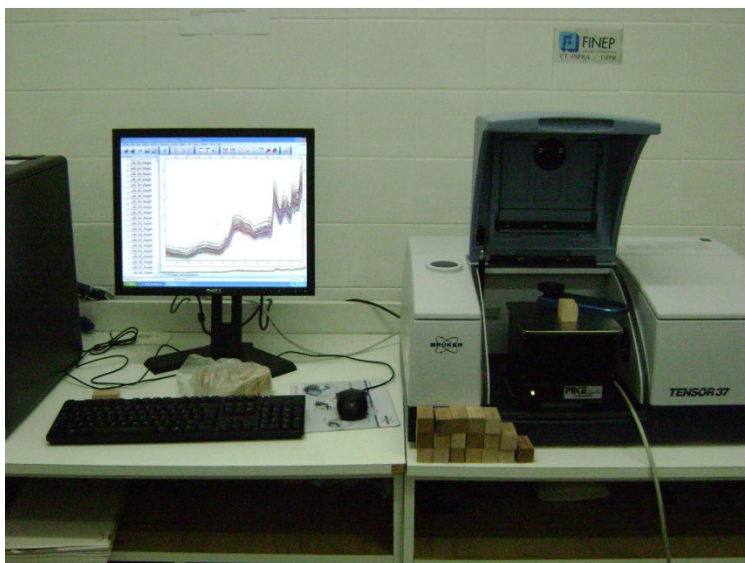


FIGURA 13 – COLETA DOS ESPECTROS DA MADEIRA DE *Eucalyptus grandis*.
FONTE: O autor (2010)

4.4. PARÂMETROS DE CALIBRAÇÃO, VALIDAÇÃO E SELEÇÃO DOS MODELOS

As Regressões por Mínimos Quadrados Parciais (PLS *regression*) foram ajustadas para descrever a relação dos valores de densidade básica da madeira (DB) e módulo de elasticidade (MOE) com os espectros medidos no infravermelho próximo, por meio do programa de estatística multivariada The Unscrambler® (CAMO AS, Norway), versão 9.7. As calibrações foram ajustadas pelo método PLS-1 com um máximo de 12 variáveis latentes (VL). O método da validação cruzada completa (*leave-one-out cross-validation*) foi empregado para validar os modelos. Para efeito de comparação das calibrações, foram adotadas cinco variáveis latentes em cada modelo. Para detectar amostras anômalas (*outliers*), foi analisado o gráfico de resíduos de *student* e valor de *leverage*, como descrito em Hein *et al.* (2009a). A seleção de variáveis espectrais pelo teste de incerteza de Martens (WESTAD e MARTENS, 2000) foi realizada por meio do *test de uncertainty*, disponível para ajustes de modelos PLS do programa estatístico The Unscrambler (CAMO AS, Norway). As amostras classificadas como anômalas não foram incluídas na fase de calibração e validação dos modelos. Leardi (2002) apresentou um estudo indicando que a seleção de variáveis (comprimentos de onda) na calibração multivariada é um importante procedimento para otimizar

modelos de regressão. Delwiche *et al.* (2004) demonstraram que a aplicação de tratamentos matemáticos nas informações espectrais contribui para o ajuste do modelo. Existem diversos métodos para selecionar variáveis espectrais. Ghasemi *et al.* (2003) se basearam em algoritmos genéticos para selecionar comprimentos de onda em determinações por meio de regressão dos quadrados mínimos parciais. Tratamentos matemáticos como primeira e segunda derivadas (SAVITZKY e GOLAY, 1964) foram empregados nas informações espectrais para melhorar a qualidade do sinal. Para a primeira derivada, foram adotados polinômios de segunda ordem com janela espectral de seis variáveis (seis pontos antes e seis pontos depois), e para a segunda derivada foram adotados polinômios de terceira ordem com janela espectral de 12 variáveis (12 pontos antes e 12 pontos depois).

4.4.1 Ranqueamento dos modelos NIRS

As calibrações foram realizadas utilizando-se 4 rotinas: rotina 1: calibração com todas as amostras e variáveis espectrais; rotina 2: calibração sem amostras anômalas (*outliers*) e com todas as variáveis espectrais; rotina 3: calibração sem amostras anômalas (*outliers*) e com seleção de variáveis espectrais pelo teste de incerteza de Martens (WESTAD e MARTENS, 2000). Rotina 4: 1ª e 2ª derivada da informação espectral. Para a validação da equação de calibração foram adotados os métodos da validação cruzada e da validação independente para todas as rotinas. Na validação cruzada, a amostragem foi dividida em 16 segmentos de calibração, sendo que em cada segmento oito amostras foram selecionadas (ao acaso) para validação do modelo. Para a validação independente foram utilizadas 80 amostras para calibração e 40 para validação, com seleção aleatória das amostras. A determinação dos parâmetros de calibração e validação foi baseada em análises preliminares.

Os critérios adotados para selecionar o modelo de predição para cada propriedade seguiram as recomendações de Fujimoto *et al.* Hein, Lima, Chaix, (2008) e foram os seguintes: (a) coeficiente de determinação do modelo na validação cruzada (R^2_{cv}); (b) erro padrão da validação cruzada (SECV); (c)

relação de desempenho do desvio (RPD); (d) número de variáveis latentes (VL) utilizado na calibração.

O SECV mede a eficiência do modelo de calibração na predição da propriedade da madeira em um lote de madeiras desconhecidas, diferentes das amostras que compõem o lote de calibração, e a equação é dada em Schimleck *et al.* (2001).

O valor de RPD representa a relação entre o desvio padrão dos valores das propriedades medidas pelo método convencional (Desv. pad.) e o erro padrão da validação cruzada (SECV). Essa estatística fornece uma base de padronização do erro padrão da predição (WILLIAMS e SOBERING, 1993) e torna possível a comparação entre calibrações de diferentes propriedades.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados estão dispostos na seguinte ordem:

- Propriedades Físicas e Mecânicas e suas correlações para as amostras de madeira de *Eucalyptus grandis* aos 27 anos de idade.
- Análises que correlacionam os espectros com as Propriedades Físicas e Mecânicas da madeira de *Eucalyptus grandis* aos 27 anos de idade.

5.1 PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DA MADEIRA DETERMINADAS PELO MÉTODO TRADICIONAL

5.1.1 Massa específica

A Tabela 2 apresenta os valores médios encontrados para os valores da massa específica a 0% e 12 % estudadas para *Eucalyptus grandis* aos 27 anos de idade. Cabe salientar que na presente pesquisa não foi informado se havia alguma diferença de tratamento silvicultural ou adubação entre os locais de coleta das árvores.

TABELA 2 – ANÁLISE ESTATÍSTICA DESCRITIVA PARA AS PROPRIEDADES DE FLEXÃO ESTÁTICA (MOR, MOE) E MASSA ESPECÍFICA PARA *Eucalyptus grandis* AOS 27 ANOS DE IDADE.

	ME0%(g/cm ³)	ME12%(g/cm ³)
MÉDIA	0,4606	0,5265
DESVIO PADRÃO	0,0671	0,1345
CV%	15,09	25,55
N	1.073	1.073

FONTE: O autor (2010).

Os valores médios para a massa específica foram 0,5265 g/cm³ para ME12% e 0,4606 g/cm³ para a ME0% para a madeira de *Eucalyptus grandis* aos 27 anos de idade. Na Tabela 2 estão apresentados os valores médios de massa específica para algumas espécies de *Eucalyptus*, onde os valores variam em função da idade, espaçamento, tratamentos silviculturais e posição radial e axial.

TABELA 3 - VALORES MÉDIOS ENCONTRADOS PARA A MASSA ESPECÍFICA PARA ALGUMAS ESPÉCIES DE *Eucalyptus*.

ESPÉCIE	IDADE	POSIÇÃO	ME12% (g/cm ³)	AUTOR
<i>Eucalyptus grandis</i>	7 anos	MÉDIA	0,46	Jesus e Vital (1986)
<i>Eucalyptus grandis</i>	8 anos	MÉDIA	0,5595	Santos et al. (2003)
<i>Eucalyptus grandis</i>	8 anos	MÉDIA	0,43	Ferreira (1996)
<i>Eucalyptus grandis</i>	8 anos	MÉDIA	0,41	Busnardo et al. (1987)
<i>Eucalyptus spp</i>	9 anos	MÉDIA	0,4719	Beltrame (2010)
<i>Eucalyptus grandis</i>	15 anos	MEDULA	0,586	Stangerlin et al.(2008)
<i>Eucalyptus grandis</i>	15 anos	CASCA	0,721	Stangerlin et al.(2008)
<i>Eucalyptus grandis</i>	26 anos	MÉDIA	0,554	Lopes et al (2002)
<i>Eucalyptus grandis</i>	27 anos	MÉDIA	0,46	Haselein et al.(2004)

FONTE: O autor (2010).

Como podem ser observados na Tabela 3 os valores para ME tendem a ser maiores para árvores mais velhas, no entanto isso não segue uma regra, pois vários autores encontraram valores distintos para a mesma idade. Também podemos mencionar que vários trabalhos ressaltaram a variação da ME ao longo do tronco e na direção medula-casca

Os valores encontrados neste trabalho foram inferiores aos encontrados por Santini Junior *et al.* (2009) para *Eucalyptus grandis* Hill ex-Maiden, de 21 anos de idade, que estudou a variação da densidade básica ao longo da posição radial quando influenciada pela adubação, obteve uma densidade básica média de 0,56g/cm³, e na posição radial 0% de distância do medula a densidade básica foi de 0,45g/cm³ e na posição a 100% de distância da medula(casca)a densidade básica foi de 0,69g/cm³.

Para Trevisan *et al.* (2008) os valores médios da massa específica básica de árvores dominantes e médias de *Eucalyptus grandis*, no sentido medula–casca, aos 14 anos de idade foram iguais, 0,39g/cm³ como massa específica média, sendo que o valor da massa específica básica mais próxima a medula foi

de 0,37 g/cm³ e na posição mais próxima a casca o valor de massa específica encontrado foi de 0,43g/cm³.

A massa específica básica, tanto para as árvores dominantes quanto para as médias, apresentou variação semelhante no sentido medula–casca, com os menores valores dessa característica tecnológica tendo sido encontrados na região da medula, seguidos de acréscimo até a região mais periférica do tronco (Trevisan *et al.*, 2008).

Scanavaca Junior e Garcia (2004) em *Eucalyptus urophylla* aos 19 anos, o valor médio encontrado para a densidade básica (Db) foi de 0,655 g/cm³.

Padua (2009) estudando diferentes métodos de amostragem para a 83valiação da densidade em um híbrido de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden x *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake aos 6 anos de idade, encontrou para a amostragem tradicional 0,548g/cm³ de densidade básica média.

Segundo Lobão *et al.* (2004), que estudou as propriedades físicas e mecânicas da madeira de *Eucalyptus grandis* oriundas de mercado local em Viçosa, onde as peças já se encontravam secas e com diferenças nos pesos, onde posteriormente foram divididas em dois sublotes; mais pesada (A) e mais leve (B), sendo assim o autor encontrou valores massa específica de 0,88 g/cm³ para o sublote (A) e 0,75 g/cm³ para o sublote (B).

Lobão *et al.* (2004) estudando as propriedades físicas e mecânicas de *Eucalyptus grandis* divididas em dois sublotes; mais e menos pesada (A e B), Pode-se verificar que a madeira de menor densidade atingiu, em todos os resultados, menor resistência mecânica, em comparação com as madeiras de alta densidade, evidenciando a forte relação entre a densidade da madeira e as suas propriedades mecânicas.

Para Fuenzalida (2004) encontrou para *Eucalyptus globulus* aos 14 anos uma massa específica de 0,61 g/cm³, onde a pesquisa tinha como objetivo observar a diferença entre os espaçamentos (2 x 2) e (4 x 4) com 2 intervenções para reduzir o número de árvores por parcela.

Segundo IPT, (2003), o *Eucalyptus citriodora* (*Corymbia citriodora*), apresenta uma massa específica aparente a 15% de 1,040 g/cm³ e uma densidade básica de 0,867 g/cm³ e para *Eucalyptus grandis* a massa específica aparente a 15% foi de 0,50 g/cm³, a massa específica básica foi de 0,420 g/cm³.

Para *Eucalyptus saligna* aos 6 anos de idade a massa específica média na direção radial foi de 0,47g/cm³. A densidade básica, apesar de mostrar tendência de aumento em direção à periferia do tronco, ainda não mostrou sinais efetivos de estabilidade, o que leva a supor uma grande presença de madeira juvenil (Oliveira e Silva, 2003).

Lazaretti *et al.* (2003) em seu experimento usou árvores de duas espécies, *Eucalyptus globulus* e *Eucalyptus saligna*, ambas com 7 anos de idade para avaliar a variação da densidade básica em relação a altura das árvores e no sentido radial, desta forma observou que a espécie *Eucalyptus saligna* mostrou significativa variação radial da densidade e a variação da densidade em função da altura comercial da árvore não foi significativa. Na espécie *Eucalyptus globulus* a variação radial da densidade foi significativa bem como a variação da densidade em função da altura comercial. Os valores médio para densidade básica foram, 0,46 g/cm³ para *Eucalyptus saligna*(variação radial) e 0,4981 g/cm³ para *Eucalyptus globulus* (variação radial).

Haselein *et al.* (2002) encontrou para *Eucalyptus saligna* aos 8 anos, quando testada úmida a massa específica foi de 0,434 g/cm³ ou a 12% foi de 0,435 g/cm³, em função do efeito do espaçamento de plantio e da dosagem de adubação. Para *Eucalyptus grandis* a massa específica básica média é igual a 0,507 g/cm³, aos 8 anos de idade, e para a mesma espécie aos 9 anos a massa específica básica foi de 0,486 g/cm³.

Santos (2002) para *Eucalyptus grandis* com 8 anos(espaçamento 3 x 2), encontrou para massa específica 0,55945 g/cm³, com CV de 4,91%.

Segundo Santos e Ballarin (2002) a massa específica para *Eucalyptus citriodora* aos 31 anos apresentou valores médio igual a 0,972 g/cm³, *E. saligna* aos 26 anos, 0,845 g/cm³ e *Eucalyptus grandis* aos 21 anos, 0,615 g/cm³.

Segundo Ruy *et al.* (2001), os valores das características de qualidade da madeira analisadas para os 4 grupos fenotípicos – densidade básica, compreendendo 12 clones de *Eucalyptus urophylla* com 6 anos de idade, são: grupo fenotípico 1 = 0,64 g/cm³, grupo fenotípico 2 = 0,61 g/cm³, grupo fenotípico 3 = 0,65 g/cm³ e grupo fenotípico 4 = 0,61 g/cm³.

Tomazello Filho (1985) estudou a variação da densidade básica na direção radial de duas espécies de eucalipto aos 10 anos, *Eucalyptus grandis* e

Eucalyptus saligna (duas procedências) que apresentaram densidade média de 0,385g/cm³ para *Eucalyptus grandis* e 0,50 e 0,43g/cm³ para *Eucalyptus saligna*.

Tomazello Filho (1985) verificou, em amostras de madeira de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden., que a região central do tronco apresentava densidades mais baixas próximo da medula e menores variações ao longo do raio, com tendência à formação de anéis de crescimento mais largos próximo à periferia e, conseqüentemente, ocorriam grandes alterações na densidade na direção radial dessa árvore.

Na direção medula-casca, a massa específica básica, a resistência à flexão e a resistência à compressão aumentam para todas as espécies (Serpa et al., 2003).

5.1.2 Flexão estática

Na Tabela 4 são apresentados os valores médios para cada talhão relativos ao teste de flexão estática em seus respectivos valores de MOE (módulo de elasticidade) e MOR (módulo de ruptura) para *E. grandis* aos 27 anos de idade.

TABELA 4 – ANÁLISE ESTATÍSTICA DESCRITIVA PARA AS PROPRIEDADES DE FLEXÃO ESTATICA (MOR, MOE) PARA *Eucalyptus grandis* AOS 27 ANOS DE IDADE.

	MOE(Mpa)	MOR(Mpa)
MÉDIA	10502,04	66,64
DESVIO PADRÃO	2214,45	17,38
CV%	21,086	26,2
N	1.073	1.073

FONTE: O autor (2010).

No presente trabalho os valores de MOE e MOR médios para *Eucalyptus grandis* foram, 10235,69 MPa e 64,52 MPa.

Scanavaca Junior e Garcia (2004) em *Eucalyptus urophylla* aos 19 anos, o módulo de resistência à flexão estática (MOR) apresentou média de 126,65 MPa e o módulo da elasticidade na flexão estática (MOE) apresentou média de 17.738 MPa demonstrando assim valores maiores que os encontrados neste trabalho.

TABELA 5 - VALORES MÉDIOS ENCONTRADOS PARA A RESISTÊNCIA A FLEXÃO ESTÁTICA (MOE E MOR) PARA ALGUMAS ESPÉCIES DE *Eucalyptus*.

ESPÉCIE	IDADE	MOE(MPa)	MOR(MPa)	AUTOR
<i>Eucalyptus grandis</i>	10 anos	9935,41	69,33	Silva et al., (2005b)
<i>Eucalyptus grandis</i>	12 anos	11766	83,2	O'Neill e Tarigo(xxxx)
<i>Eucalyptus grandis</i>	14 anos	13293,8	84,24	Silva et al., (2005b)
<i>Eucalyptus grandis</i>	17 anos	15647,59	84,14	Gonzalez et al.(2006)
<i>Eucalyptus grandis</i>	20 anos	14623,68	96,01	Silva et al., (2005b)
<i>Eucalyptus grandis</i>	25 anos	12803,47	85,22	Silva et al., (2005b)
<i>Eucalyptus grandis</i>	26 anos	11663,84	80,14	Lopes et al (2002)

FONTE: O autor (2010).

Com relação aos valores de MOE e MOR encontrado no presente trabalho, pode-se verificar na Tabela 5, Silva *et al.* (2005b) e Lopes *et al.* (2002) encontraram valores superiores para MOE e MOR em árvores um pouco mais jovens.

Lobão *et al.* (2004) para madeira de *Eucalyptus grandis* onde a madeira foi dividida em sublote de madeira mais leve (B) encontrou MOE igual a 13910 MPa e para o sublote (A) 17080 MPa.

Para a Flexão estática o IPT, (2003) cita valores de 111,8 MPa para MOR para madeira verde de *Corymbia citriodora*, e valores de 13337 MPa para MOE e para *Eucalyptus grandis* o MOR foi de 53,8 MPa para madeira verde, para madeira a 15% de umidade o MOR foi de 73,6 MPa e o MOE para madeira verde foi de 9689 MPa.

Para Adorno e Garcia (2003) que estudaram as correlações lineares entre clones de um povoamento com 8 anos de idade para melhoramento genético das espécies *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla*, observaram que a massa específica básica apresentou correlação positiva com todas as propriedades mecânicas avaliadas (resistência ao cisalhamento radial e tangencial, resistência à compressão paralela às fibras, módulo de elasticidade na flexão estática,

resistência à flexão estática , resistência à tração paralela às fibras no laboratório para ambas as espécies. Os autores ainda citaram que Boyd (1977) encontrou correlação entre a massa específica básica e o módulo de elasticidade. E também que vários autores salientam que quanto maior a densidade, maiores são as propriedades mecânicas de resistência da madeira.

Haselein *et al.* (2002) encontrou para *Eucalyptus saligna* aos 8 anos, quando testada úmida ou seca ao ar bem como o efeito do espaçamento de plantio e da dosagem de adubação, em madeira úmida 7149,05 MPa para MOE e para madeira a 12% de umidade o MOE de 9267,29 MPa para os valores de MOR para madeira verde o valor foi 51,51 MPa e na madeira a 12 % o MOR foi de 72,15 MPa.

A avaliação do grau de relacionamento ou associação entre características de um dado material pode ser feita de várias formas. As análises de correlação e de regressão são exemplos típicos de metodologias para a avaliação da interdependência ou da dependência, respectivamente. O interesse, de modo geral, é o conhecimento das relações existente entre pares ou grupos de variáveis (Trugilho *et al.*, 2003).

Na caracterização da madeira, a determinação de sua densidade e principalmente de sua variação dentro da árvore, tanto na direção radial, da medula para a casca, quanto no sentido base-topo, é fundamental como subsídio ao entendimento de sua qualidade (Oliveira *et al.*, 2005). Na direção medula-casca, a massa específica básica, a resistência à flexão e a resistência à compressão aumentam para todas as espécies (Serpa *et al.*, 2003).

Berger *et al.*, (2000) estudaram o efeito do espaçamento e da fertilização na densidade básica(DB), no módulo de elasticidade e módulo de ruptura em uma população de um clone de *Eucalyptus saligna* de 10 anos de idade, e encontravam valores que explicaram que espaçamentos mais amplos influenciaram, significativamente, a densidade básica, MOE e MOR proporcionaram um aumento significativo dessas características.

Bhat e Thulasidas (1997, citado por Santos *et al.*, 2003), ao estudarem seis árvores dominantes de *Eucalyptus grandis* de 30 anos de idade e sete árvores de *Eucalyptus tereticornis* de 16 anos de idade, encontraram uma relação muito

acentuada entre massa específica e resistências à flexão e compressão, a ponto de uma servir para predizer a outra, especialmente para o *Eucalyptus grandis*.

Della Lucia e Vital (1983), ao estudarem as propriedades físicas e mecânicas da madeira de *Eucalyptus saligna* de 40 anos de idade, encontraram que as alterações de densidade ao se comparar as regiões próximas à medula, cerne e alburno eram acompanhadas de variações no mesmo sentido para diversas propriedades mecânicas.

Lisbôa (1993), ao avaliar 5 árvores de *Eucalyptus grandis* de 11 anos de idade, também demonstrou haver correlação direta entre a densidade básica e as propriedades de resistência da madeira.

Com relação à densidade básica da madeira os clones podem ser classificados como de baixa a média densidade, devido, provavelmente, ao fator da idade, pois as árvores são bem jovens. Em relação à resistência à compressão paralela às fibras e o módulo de elasticidade a madeira pode ser classificada como de resistência mediana, o que sugere a possibilidade de sua utilização na construção civil (Trugilho *et al.*, 2007).

A massa específica de *Eucalyptus urophylla* aos 19 anos, apresentou correlação de 0,5213 com as propriedades mecânicas da madeira, principalmente com o módulo de ruptura na flexão estática (Scanavaca Junior e Garcia, 2004).

Nos testes de flexão estática realizados para madeira de *Eucalyptus saligna* o MOE da madeira úmida foi 1,29 menor do que da madeira a 12% de umidade. Já para o MOR, o valor encontrado foi 1,4 vezes menor para a mesma relação (Haselein *et al.*, 2002).

5.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO

5.2.1 Espectros na Madeira

Aquisição dos espectros de Infravermelho Próximo foi realizada diretamente do material no modo de absorbância. Os espectros de madeira de

Eucalyptus grandis podem ser vistas na Figura 14. As informações espectrais são apresentadas na região de 9000 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 8 cm^{-1} .

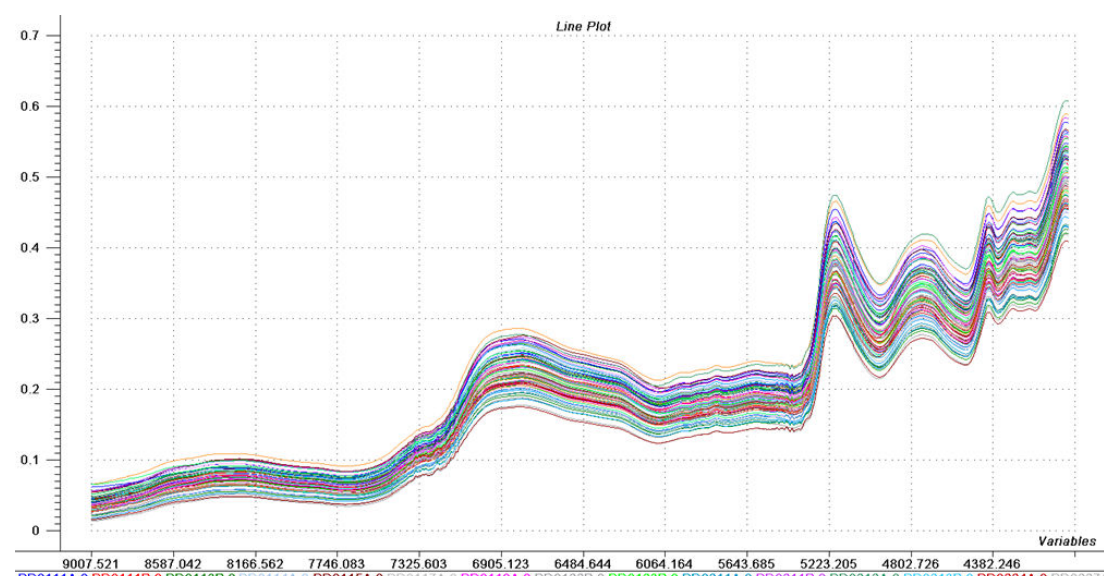


FIGURA 14 – ESPECTROS DE ABSORBÂNCIA DA MADEIRA DE *Eucalyptus grandis* AOS 27 ANOS DE IDADE.

FONTE: O autor (2010).

Esta informação espectral foi semelhante à encontrada por Hein (2008) para *Eucalyptus urophylla* aos 14 anos, por Andrade (2009).

Na Figura 15 pode ser observado como ficam os espectros após o tratamento Standard normal variate (SNV) mais 1ª Derivada.

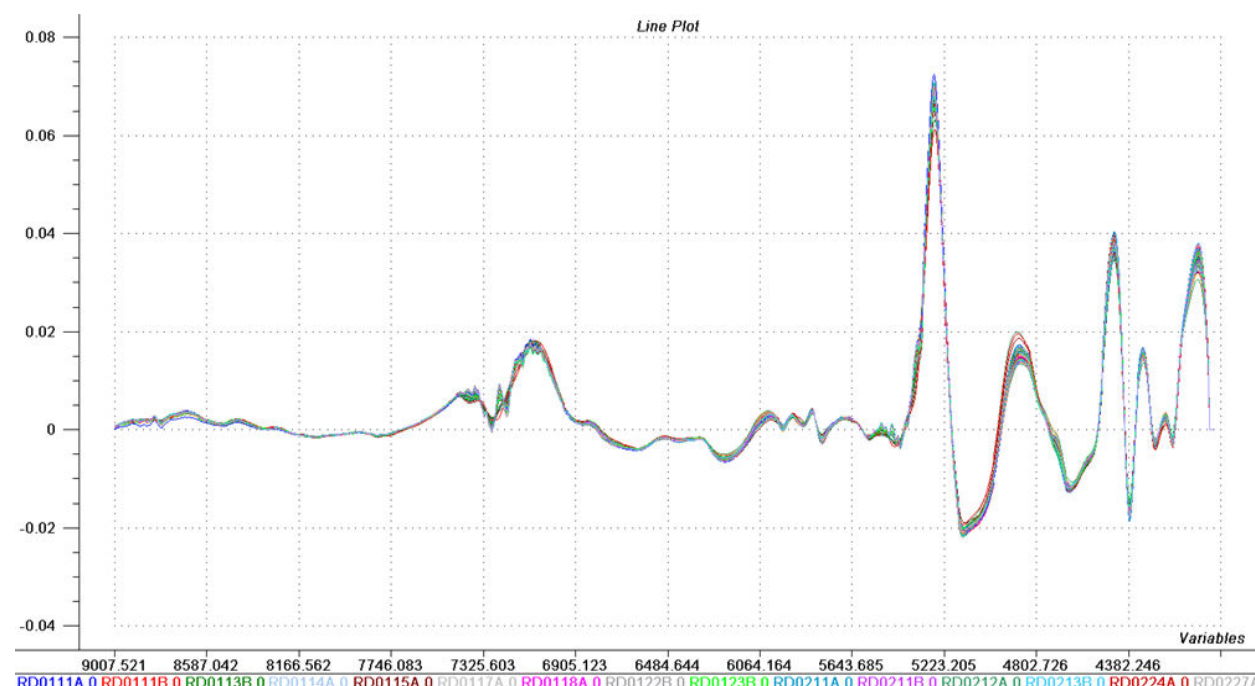


FIGURA 15 – ESPECTROS DE ABSORBÂNCIA PARA MADEIRA MACIÇA DE *Eucalyptus grandis* TRATADOS POR SNV + PRIMEIRA DERIVADA.

FONTE: O autor (2010).

Os espectros de infravermelho (Figura 16) gerados a partir da análise das faces radial, transversal e tangencial da madeira descrevem que estas possuem um comportamento diferenciado para cada face. O comportamento observado para a madeira de *Eucalyptus grandis*, apresentou maior reflectância para a face transversal, concordando com Ribeiro (2009) que também encontrou estas diferenças entres as faces observados no Infravermelho Próximo.

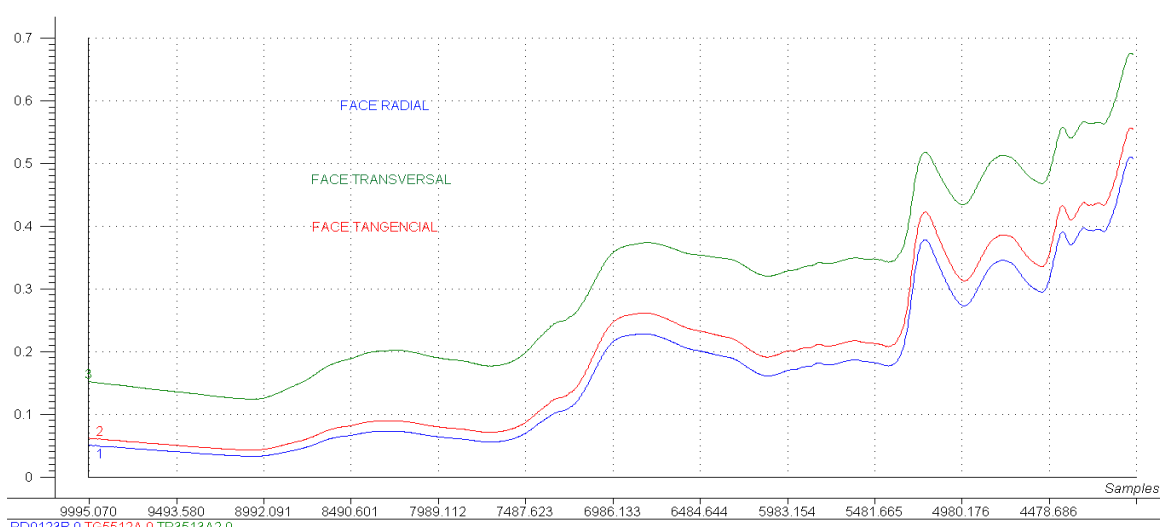


FIGURA 16 - ESPECTROS NIRS PARA MADEIRA DE *Eucalyptus grandis* PARA AS FACES RADIAL, TANGENCIAL E TRANSVERSAL.

FONTE: O autor (2010).

Como as amostras foram distribuídas de acordo com a retirada na direção medula – casca, em algumas árvores podemos observar uma diferença nos espectros retirados destas duas posições. Na Figura 17 podemos observar estas diferenças, onde amostras retiradas mais próximas a casca apresentam espectros diferentes do que as amostras retiradas próximas da medula, mostrando desta forma que elas têm propriedades diferentes entre si, mesmo quando dentro da mesma árvore. Então estas diferenças são significativas, ou seja, são suficientes para separar algumas características mesmo dentro de um único indivíduo.

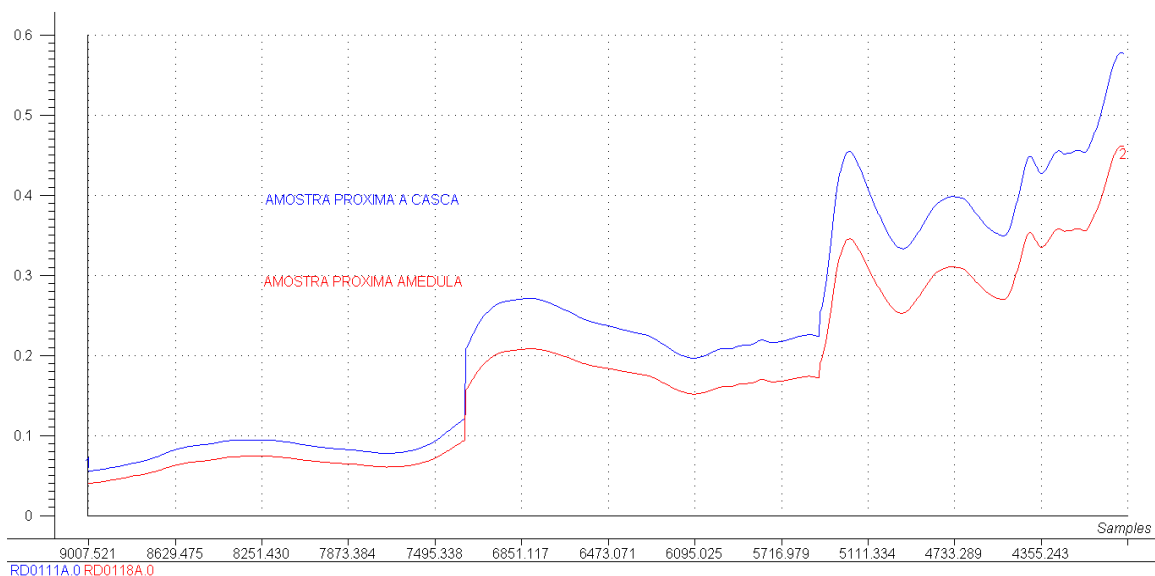


FIGURA 17 - ESPECTROS NIRS PARA DUAS AMOSTRAS DE MADEIRA DE *Eucalyptus grandis* PARA A FACE RADIAL NAS POSIÇÕES CASCA E MEDULA.

FONTE: O autor (2010).

Na Figura 18 as bandas de absorção na região de 9090,91 a 7692,30 cm^{-1} referem-se a região do terceiro harmônico CO- CH e do ArCH (presente na lignina) e a segunda região de harmônicos do CH, CH₂ (presentes na celulose, hemicelulose e ligninas) e CH₃ (grupo CH₃ – lignina).

A região 7692.307 a 6250 cm^{-1} refere-se ao primeiro harmônico do grupo OH (celulose, hemicelulose e água) e ROH (hemiceluloses e lignina) e, também a primeira combinação dos harmônicos do CH (dos grupos CH, CH₂ e CH₃). A região 6250 a 5263.158 cm^{-1} se refere à região da primeira combinação dos harmônicos do CH, CH₂, CH₃ e ArCH e trata-se da região de primeiro harmônico RCO₂H e RCO₂-R' e H₂O e segundo harmônico do C=O (hemicelulose e lignina).

A região de 5263.158 a 4545.45 cm^{-1} refere-se à primeira combinação de OH e banda de combinação de ROH e combinação de C-C, CHO. A região 4545.45 a 4000 cm^{-1} refere-se a banda de combinação de CH+CH, CH+C-C, C-C, CH, CH₂, CH₃ e H₂O.

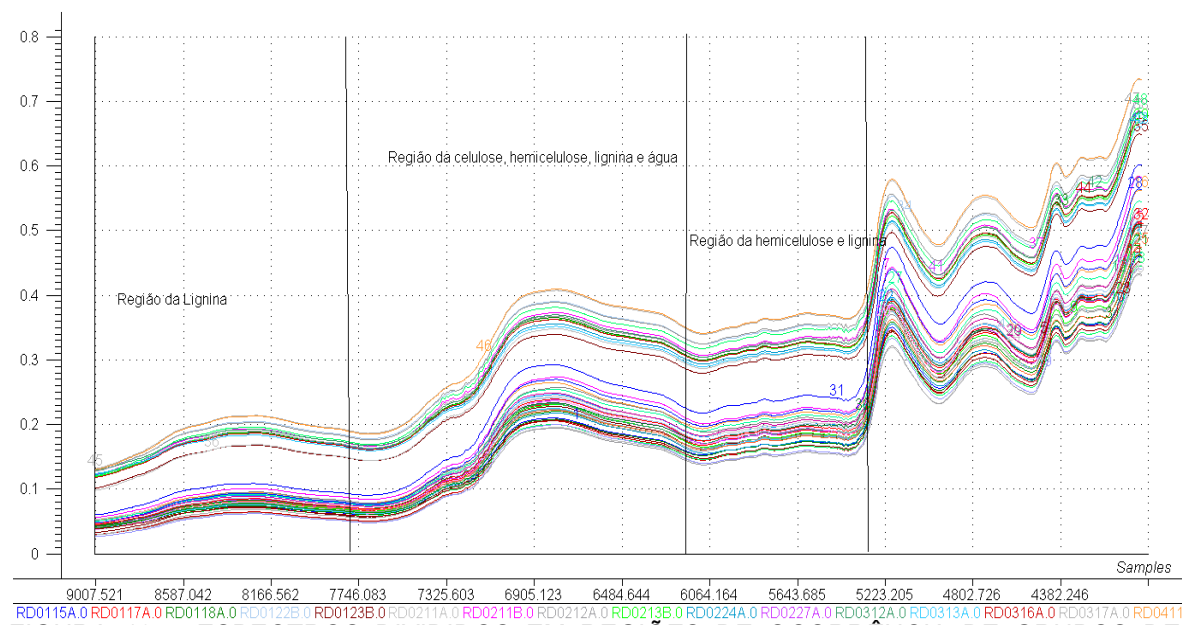


FIGURA 18 – ESPECTROS DIVIDIDOS EM REGIÕES DE OCORRÊNCIA DE GRUPOS DE COMPOSTOS.

FONTE: O autor (2010).

5.2.2 Análise dos Componentes Principais (PCA)

A análise dos componentes principais (PCA) foi executada para avaliar as três faces de coleta dos espectros que originaram os espectros. Onde é possível observar na Figura 19 o gráfico de “Scores” para as 224 amostras que há uma diferença entre as faces, porém as faces radial e tangencial se sobrepõem enquanto a face transversal se separa de ambas. Esta mesma constatação foi observada por Ribeiro (2009), avaliando *Eucalyptus spp.*

Para os espectros obtidos a partir da madeira bruta, 2 componentes principais explicam 100% da variabilidade dos dados analisados, dos quais 99% são explicados pela componente principal 1(PC1) e 1% pela componente principal 2(PC2). Esta diferença entre as faces RD,TG para com TR pode ser explicada pelo fato de cada face apresenta uma disposição dos elementos anatômicos de maneira diferente, sendo que as faces RD e TG se apresenta com os elementos organizados axialmente, com exceção dos raios, já a face transversal demonstra a disposição destes elementos anatômicos quanto aos anéis de crescimento. Nesse sentido, PANSIN e DE ZEEUW (1980) relatam que o comportamento mecânico da madeira não depende apenas da quantidade de massa específica

nela presente, mas também das proporções dos componentes da parede celular e dos extrativos presentes no lume.

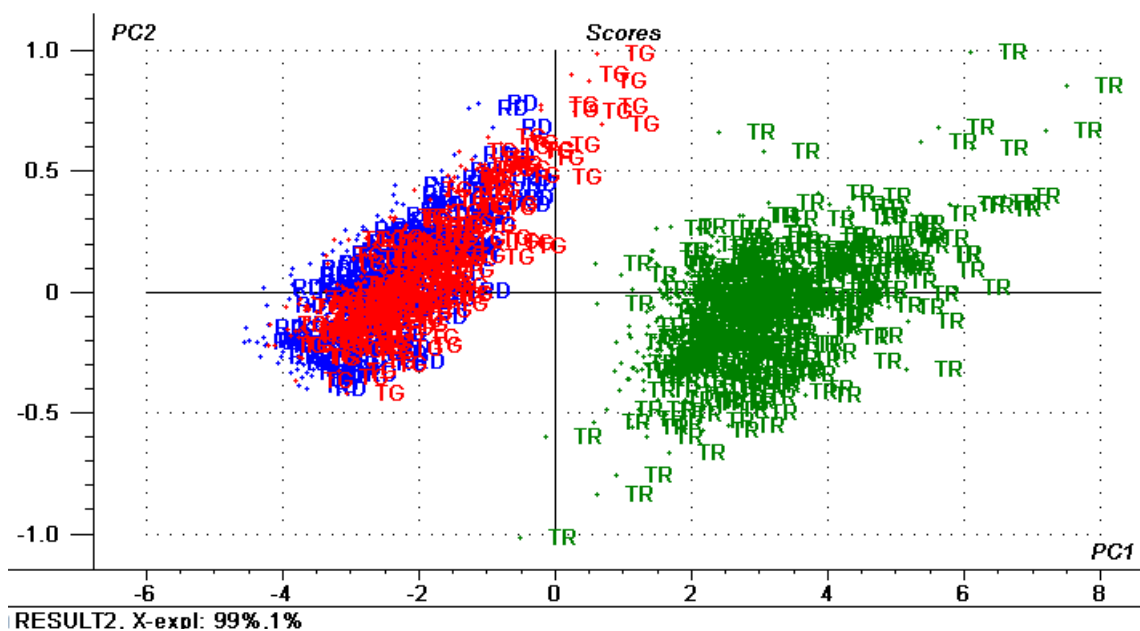


FIGURA 19 – PCA MOSTRANDO DIFERENÇAS NOS ESPECTROS MEDIDOS EM DIFERENTES FACES DA MADEIRA (RD, TG E TR).

FONTE: O autor (2010).

5.2.3 Predição das propriedades avaliadas da madeira

Os resultados das predições das propriedades: Módulo de Elasticidade (MOE), Módulo de Ruptura(MOR), Massa específica a 12 e a 0%(ME12% e ME0%) da madeira são apresentados na Tabela 6.

TABELA 6 - RESUMO DAS PREDIÇÕES DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DA MADEIRA ATRAVÉS DE MODELOS MATEMÁTICOS

	ME básica%(g/cm ³)	ME 12%(g/cm ³)	MOE (MPa)	MOR (MPa)
Média	0,464	0,527	10503	69
Desvio Padrão	0,074	0,084	2394	17
Min.	0,322	0,366	6164	28
Máx.	0,738	0,837	18438	133
CV(%)	15,9	15,9	23	2
N	216	216	214	214

FONTE: O autor (2010).

Os valores médios encontrados para ME0% foi de 0,464 g/cm³ e para ME12% foi de 0,527 g/cm³ (Tabela 6). Enquanto que Hein (2008) encontrou valor médio para a predição de 0,521 g/cm³ para *Eucalyptus urophylla*.

Os valores médios para a ME podem ser comparados aos da Tabela 3, na qual vários autores apresentam os valores de referência para cada espécie em diferentes idades.

Gonçalez *et al.* (2006) para *Eucalyptus cloeziana* e *Eucalyptus grandis* W.Hill ex Maiden com 17 anos de idade encontrou massa específica básica de 0,67 g/cm³ e 0,59g/cm³, valores estes maiores que os encontrados na presente pesquisa.

Segundo Oliveira *et al.* (2005), a massa específica para 7 espécies de *Eucalyptus* aos 16 anos foram: *Eucalyptus grandis*, 0,49g/cm³, *Eucalyptus citriodora*, 0,73 g/cm³, *Eucalyptus tereticornis*, 0,66g/cm³, *Eucalyptus pilularis*, 0,60g/cm³, *Eucalyptus urophylla*, 0,54g/cm³, *Eucalyptus paniculata*, 0,72g/cm³ e *Eucalyptus cloeziana*, com e 0,72 g/cm³.

Em relação à massa específica básica, para duas espécies *Eucalyptus grandis* uma média de 0,47 g/cm³, sendo 0,46 g/cm³ para a classe diamétrica de 19 a 24 cm e 0,48 g/cm³ para a classe diamétrica de 25 a 30 cm, já para a massa específica aparente a 12%, a espécie apresentou uma média de 0,59 g/cm³, sendo 0,56 g/cm³ para a classe diamétrica de 19 a 24 cm e 0,61 g/cm³ para a classe diamétrica de 25 a 30 cm. E para *Eucalyptus dunnii* a massa específica básica, o *Eucalyptus dunnii* apresentou uma média de 0,62 g/cm³, sendo 0,63 g/cm³ para a classe diamétrica de 19 a 24 cm e 0,61 g/cm³ para a classe diamétrica de 25 a 30 cm, e a massa específica aparente a 12% de umidade, apresentou um valor médio de 0,80 g/cm³, sendo 0,81 g/cm³ para a classe diamétrica de 19 a 24 cm e 0,78 g/cm³ para a classe diamétrica 25 a 30 cm (Rocha, 2000).

Como apresentado na Tabela 6, podemos observar os valores preditos para MOE de 10502,73 MPa e MOR de 68,62 MPa.

Andrade (2009) encontrou para os valores de referência em flexão estática, MOE igual a 164329 kgf/cm² e MOR de 992,64 kgf/cm². Com um CV% de 17,16% e 17,19% para MOE e MOR respectivamente.

CRUZ *et al.* (2003) avaliaram clones de *Eucalyptus* com idades de 5,5 a 10,5 anos e encontraram valores médios para módulo de elasticidade em flexão estática de 15044 MPa e para módulo de elasticidade em compressão paralela às fibras valor de 7657 MPa.

Segundo Santos e Ballarin (2002) os valores de referência de MOE para *Eucalyptus citriodora* aos 31 anos apresentou valores médio igual a 20236 MPa, *Eucalyptus saligna* aos 26 anos, 14826 MPa e *Eucalyptus grandis* aos 21 anos, 13939 MPa.

Para um clone de *Eucalyptus saligna* aos 14 anos os valores de MOE e MOR foram respectivamente; 9267,29 MPa e 72,15 MPa (Haselein *et al.*, 2002).

Segundo Silva *et al.* (2005b) o valor médio para o módulo de elasticidade encontrado para *Eucalyptus grandis* e quatro idades diferentes (10, 14, 20, 25 anos) foi de 12673,14 MPa, sendo os limites individuais superior e inferior, respectivamente, de 18894,28 MPa (idade de 20 anos, na posição mais próxima da casca) e 7986,34 MPa (idade de 10 anos na posição mais próxima da medula).

Para *Eucalyptus cloeziana* com 17 anos de idade Gonzalez *et al.*, (2006) encontrou para MOE e MOR os seguintes valores: 17291,68 MPa para MOE e 101,2 MPa para MOR.

5.2.4 Calibração para massa específica a 0% (ME0%) da madeira

As calibrações para prever a massa específica a 0% da madeira são apresentadas na Tabela 7. As calibrações foram realizadas a partir da madeira maciça a partir de validação independente. Pasquini (2003) recomenda o uso da validação independente, pois o método produz resultados mais reais. Na validação independente, a predição de novas amostras não depende dos dados utilizados na construção e otimização do modelo. Os espectros foram adquiridos sobre três planos de orientação: radial, tangencial e transversal. A face radial forneceu o melhor modelo de desempenho, concordando com o encontrado por vários autores.

TABELA 7- CALIBRAÇÕES PARA ME0% (FACE RADIAL)

Rotina	trat. mat.	outliers	R ² c	RMSEC	R ² v	RMSEV	LV	RPD
1	-		0,695	0,0407	0,684	0,0416	3	1,77
2	-	3	0,753	0,0350	0,727	0,0370	7	1,99
3	-	3	0,726	0,0370	0,714	0,0380	4	1,94
1	snv + 1 d		0,768	0,0354	0,703	0,0400	9	1,84
2	snv + 1 d	3	0,795	0,0313	0,739	0,0356	8	2,07
3	snv + 1 d	3	0,778	0,0326	0,735	0,0359	6	2,05
4	snv + 1 d	3	0,784	0,0340	0,736	0,0322	6	2,29

R²c - coeficiente de determinação da calibração; R²v - coeficiente de determinação da validação; RMSEC – erro padrão da calibração; RMSEV – erro padrão da validação ; LV – número de variáveis latentes; *Outlier* – número de amostras descartadas; % - porcentagem de outliers; RPD – relação da desvio do desempenho do desvio; 1d – primeira derivada; snv= Standard normal variate.

FONTE: O autor (2010).

A face radial forneceu uma calibração com coeficiente de determinação de 0,736 e relação de performance do erro de 2,29 com 6 variáveis latentes. Hein (2008) encontrou valores maiores para a face radial de *Eucalyptus urophylla* uma calibração com coeficiente de determinação de 0,896 e a relação de performance do erro de 3,1. Já para Ribeiro (2009) que também estudou para a madeira de *Eucalyptus* em suas faces, a que melhor prediz os valores de densidade é a face tangencial, com um valor para o coeficiente de determinação para a calibração de 0,64 e 0,50 para a validação cruzada.

Segundo Hein (2008) muitas pesquisas foram desenvolvidas, nos últimos anos, com o objetivo de calibrar modelos baseados em espectroscopia de infravermelho próximo para estimar a massa específica das madeiras de árvores.

Schimleck *et al.* (2001) em trabalho com *Eucalyptus delegatensis* obtiveram um coeficiente de determinação de 0,9 para a densidade, utilizando PLS da segunda derivada dos espectros.

Para a estimativa da densidade básica da madeira, Hein (2008) e Hein *et al.* (2009a) também relataram que espectros medidos na face radial da madeira forneceram modelos mais precisos.

Schimleck *et al.* (1999) investigaram a madeira de *Eucalyptus globulus*, aos oito anos de idade. As árvores apresentaram densidades básicas entre 0,378 e 0,656 g/cm³. Os autores calibraram modelos a partir de espectros médios, com coeficiente de correlação (R) variando de 0,62 a 0,77 ($r^2=0,384$ a $r^2=0,593$), utilizando de 4 a 10 componentes principais (variáveis latentes). No mesmo trabalho, Schimleck *et al.* (1999) mostraram que o uso do pré-tratamento

espectral da segunda derivada melhorou os modelos. O filtro nas informações espectrais diminuiu o erro (SEC e SEP) e aumentou o R de 0,63 a 0,80 ($r^2=0,397$ a $r^2=0,64$).

Gindl *et al.* (2001) avaliaram madeiras de *Larix decidua* Mill e desenvolveram calibrações com sete componentes principais e coeficiente de correlação (R) de 0,986 na calibração e 0,975 na validação cruzada (o coeficiente de determinação foi de 0,972 na calibração e 0,95 na validação cruzada).

Jones *et al.* (2005) estudaram a densidade básica de 120 amostras de *Pinus taeda*. A partir dos espectros puros, estes autores encontraram R^2 de 0,82, SEP de 0,551 e RPD de 1,89. No mesmo trabalho, os autores mostraram que a aplicação do pré-tratamento espectral da primeira derivada não afetou o coeficiente de determinação, que permaneceu o mesmo ($R^2=0,82$), mas diminuiu o SEP de 0,551 para 0,458 e aumentou o RPD de 1,89 para 2,28. Quanto mais alto o RPD, mais robusto será o modelo desenvolvido (Fujimoto *et al.*, 2008).

O efeito do pré-tratamento espectral na redução do SEP e o aumento do RPD das calibrações também são relatados por Hein *et al.* (2008), que avaliaram 14 espécies de madeira. Esses autores encontraram calibrações para densidade básica com coeficientes de determinação na validação cruzada, variando entre 0,922 e 0,951 e relação de desempenho do desvio entre 3,55 e 4,47.

Nisgoski (2005) analisando a densidade de *Pinus taeda*, envolvendo a variação base-altura das árvores em duas idades (10 e 17 anos), efetuando a calibração de um modelo, com nove fatores, por meio de PLS obteve uma correlação de 0,87 na calibração e 0,78 na validação. A mesma autora ao analisar apenas a densidade média das árvores com a média dos espectros obteve R^2 de 0,92 e 0,81, para a calibração e validação respectivamente.

Magalhães *et al.* (2006) num estudo para avaliar a técnica de análise por reflectância difusa de infravermelho próximo (NIRS) na determinação da densidade básica em pó da madeira de *Pinus taeda* encontraram R^2 de 0,80 para a calibração e 0,35 para a validação em amostras externas. Embora este resultado fora baixo, eles consideraram que para o caso da densidade básica a correlação ainda é alta e justifica a utilização desta metodologia.

Thygesen (1994) investigou a densidade básica de 169 amostras de *Picea abies*, testando os métodos de refletância e transmitância no espectrômetro e

obteve coeficientes de correlação que variam entre 0,71 a 0,89 ($R^2=0,504$ a $R^2=0,792$), usando entre seis e oito componentes principais, respectivamente.

Árvores de *Pinus* com 41 anos de idade foram avaliadas por Via *et al.* (2003), que utilizaram Regressão Linear Múltipla (MLR) e Regressão dos Componentes Principais (PCR) para estimar a densidade básica da madeira. Eles desenvolveram calibrações com coeficientes de determinação entre 0,71 e 0,86, com erro padrão de calibração entre 0,0432 e 0,0510 g/cm³.

Meder *et al.* (1999) calibraram a densidade básica da madeira de *Pinus radiata* e encontraram $R^2=0,96$ para calibração e $R^2=0,91$ para a validação.

Hein *et al.* (2010) encontrou um coeficiente de determinação na validação cruzada de 0,78 e erro padrão de validação cruzada de 0,0298, atingindo um valor satisfatório de RDP de 2,15. Para a construção desse modelo, foram descartadas duas amostras anômalas e foram utilizadas cinco variáveis latentes

Na Figura 19 pode-se observar que o modelo que apresentou o melhor ajuste foi o modelo que adotou a Rotina 4, baseado na *Standard normal variate* (SNV) e 1ª Derivada. Os valores preditos *versus* os valores determinados em laboratório apresentam um R^2_{val} igual a 0,74 e um RMSEV de 0,0322g/cm³ enquanto que o R^2_{Cal} é igual a 0,78 com um RMSEC de 0,0339 g/cm³.

Os resultados apresentados mostraram que a aplicação de tratamento matemático, o descarte de amostras anômalas e a seleção de variáveis espectrais (comprimentos de onda) são procedimentos que melhoraram o desempenho dos modelos (de $R^2_v = 0,684$ para $R^2_v = 0,739$). O efeito do pré-tratamento espectral provocou redução do erro padrão da predição e aumento da relação de desempenho de desvio das calibrações de 1,77 para 2,3.

Para utilizações no campo das ciências florestais, Schimleck *et al.* (2003) afirmam que um RPD maior que 1,5 é considerado satisfatório para leituras e predições preliminares, e para seleção de árvores em programas de melhoramento, Schimleck e Evans (2004) consideram suficiente um RPD de 1,5.

Alguns trabalhos demonstraram que os espectros medidos na face radial da madeira são mais informativos para a avaliação das propriedades mecânicas (FUJIMOTO *et al.*, 2008) e da densidade básica da madeira (HEIN *et al.*, 2009) pela técnica da espectroscopia no NIR.

Na Figura 20 pode-se observar que a massa específica predita *versus* a massa específica calculada apresentaram valores muito próximos ($R^2_{cal}= 0,78$ e $R^2_{val}= 0,74$).

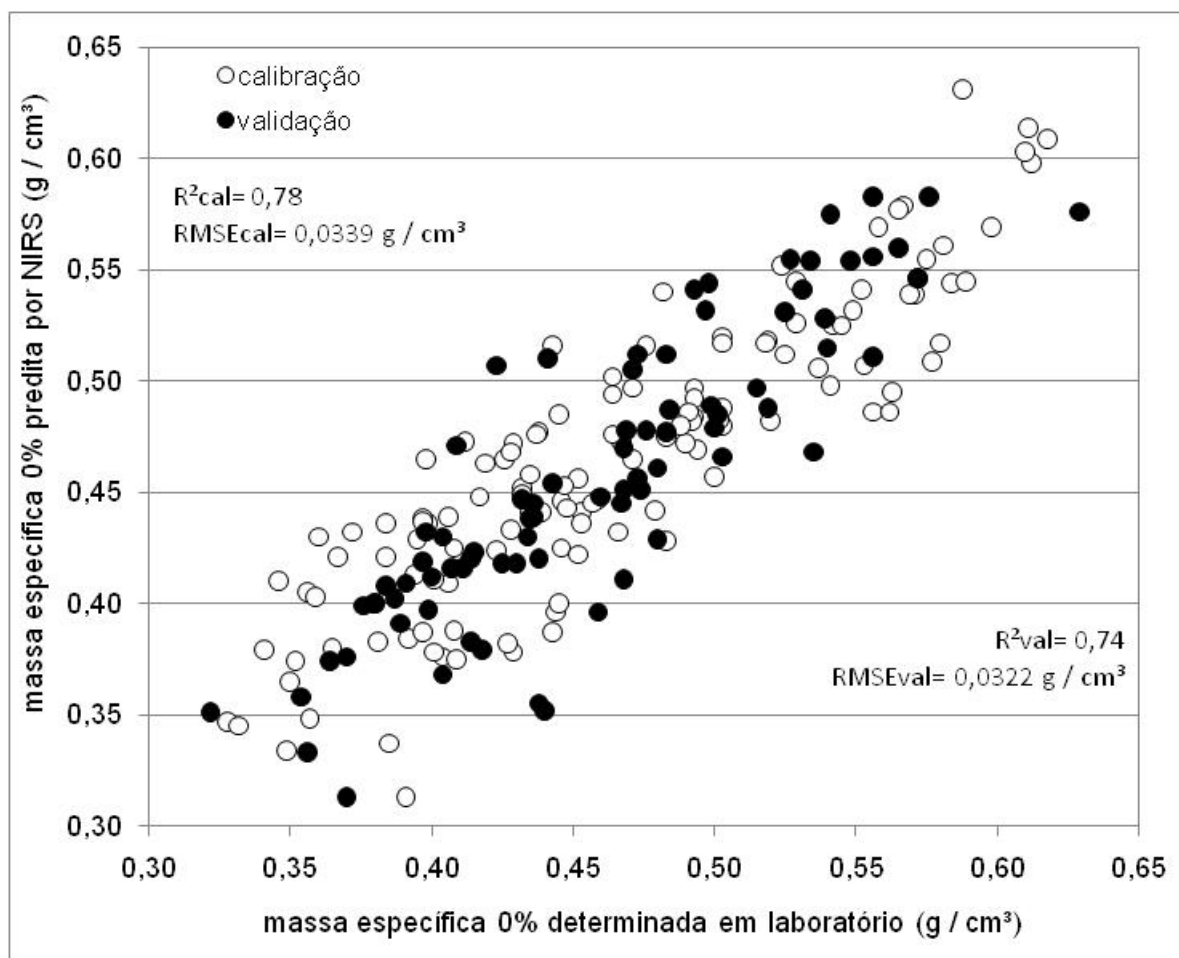


FIGURA 20 – VALORES DE MASSA ESPECÍFICA MEDIDOS POR MÉTODOS TRADICIONAIS E PREDITOS POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO.
FONTE: O autor (2010).

5.2.5 Calibração para Módulo de Elasticidade (MOE)

Conforme constatado vários estudos (Barcellos, 2007; Caldeira, 2004; Schimleck *et al.*, 2003) demonstram a eficiência do uso do infravermelho próximo para estimar as propriedades da madeira como a densidade, módulos de rigidez e elasticidade, variação dimensional e até mesmo o ângulo da microfibrila. O *NIRS* é uma técnica analítica que estima os valores dos parâmetros que tradicionalmente levam tempo, desperdício de material, são difíceis para

mensurar e normalmente são acompanhados de custos com o preparo da amostra.

Na Tabela 8 são apresentados os valores para a calibração dos modelos para a propriedade de flexão estática – MOE. Onde os valores encontrados para a correlação de calibração foram de 0,724 e de 0,648 para a validação com o tratamento SNV mais 1ª Derivada.

TABELA 8 - CALIBRAÇÕES PARA MOE (FACE RADIAL)

Rotina	trat. mat.	outliers	R ² c	RMSEC	R ² v	RMSEV	LV	RPD
1	-		0,547	16060	0,514	16795	3	1,42
2	-	3	0,592	14982	0,570	15424	3	1,55
3	-	3	0,589	15033	0,571	15466	3	1,55
1	snv + 1 d		0,675	13596	0,578	15531	9	1,54
2	snv + 1 d	5	0,724	12208	0,648	13805	9	1,73
3	snv + 1 d	5	0,700	12678	0,653	13864	6	1,72
4	snv + 1 d	3	0,666	13317	0,658	13417	4	1,78

R²c - coeficiente de determinação da calibração; R²v - coeficiente de determinação da validação; RMSEC – erro padrão da calibração; RMSEV – erro padrão da validação ; LV – número de variáveis latentes; *Outlier* – número de amostras descartadas; % - porcentagem de outliers; RPD – relação da desvio do desvio; 1d – primeira derivada; snv= Standard normal variate.

FONTE: O autor (2010).

Os valores são próximos aos valores encontrados por Andrade (2009) para MOE foi de 0,72 e 0,52 para a 1ª Derivada.

So *et al.* (2002) ajustaram bons modelos para estimar o módulo de elasticidade ($R^2=0,87$) em ensaio de flexão em madeiras de *Pinus taeda* L. com idade variando entre 15 e 55 anos. No entanto, Danvind (1999) relatou que a variável módulo de elasticidade obtida em ensaio de flexão, apresentou baixa influência na modelagem baseada em espectros no infravermelho próximo.

Ribeiro (2009) estudando *Pinus* e *Eucalyptus* encontrou os melhores valores para a predição do MOE em ambas as madeira na face tangencial. Citando ainda que para sua pesquisa a face transversal para as duas espécies não permite a validação dessa propriedade, permite somente a construção do modelo de calibração. Enquanto que a face tangencial do *Eucalyptus* permitiu uma calibração para o modelo com seis fatores, R^2 de 0,99 para a calibração e de 0,23 para a validação cruzada, e 0,55 para a validação de amostras externas.

Kelley *et al.* (2004) avaliaram seis tipos de madeira (*Pinus taeda* L., *Pinus palustris* Mill., *Pinus elliotti* Engelm., *Pinus echinata* Mill., *Pinus ponderosa* Dougl.

ex Laws e *Pseudotsuga menziesii* (Mirb.) Franco) e ajustaram calibrações com R^2 variando de 0,81 a 0,89 e validações com R^2 de 0,81 a 0,90 para módulo de elasticidade em ensaio de flexão.

Schimleck *et al.* (2001) estudaram 69 amostras de *Eucalyptus delegatensis* provenientes de florestas nativas em Victoria, Austrália, e obtiveram calibrações com R^2 de 0,90 para módulo de elasticidade em flexão, e predição com R^2 de 0,88, com SEP de 1,59 GPa.

Gindl *et al.* (2001) investigaram madeiras de *Larix decídua* Mill. e obtiveram boas estatísticas em seus modelos baseados em NIRS para predizer. Estes autores ajustaram modelos com coeficiente de correlação de 0,98 e 0,96 entre os valores medidos e preditos para calibração e validação cruzada, respectivamente, do módulo de elasticidade em flexão.

Para Hein *et al.* (2009) as diferenças nas informações espectrais medidas nas faces radial, tangencial e transversal da madeira ainda não estão bem estabelecidas. Fujimoto *et al.* (2008) aplicaram a espectroscopia no infravermelho próximo para estimar propriedades mecânicas em duas espécies do gênero *Larix*. Eles usaram espectros medidos nas faces tangencial ($R^2=0,61-0,84$) e radial ($R^2=0,73-0,89$) e concluíram que as calibrações a partir dos dois tipos de espectros apresentam a mesma tendência geral, embora os espectros medidos na face radial tenham apresentado correlações em maior magnitude.

Na Figura 21 podemos observar os valores preditos pelos valores observados no laboratório, onde se observa o melhor modelo tanto para calibração como para validação com $R^2_{cal}= 0,66$ e $R^2_{val}= 0,65$, respectivamente.

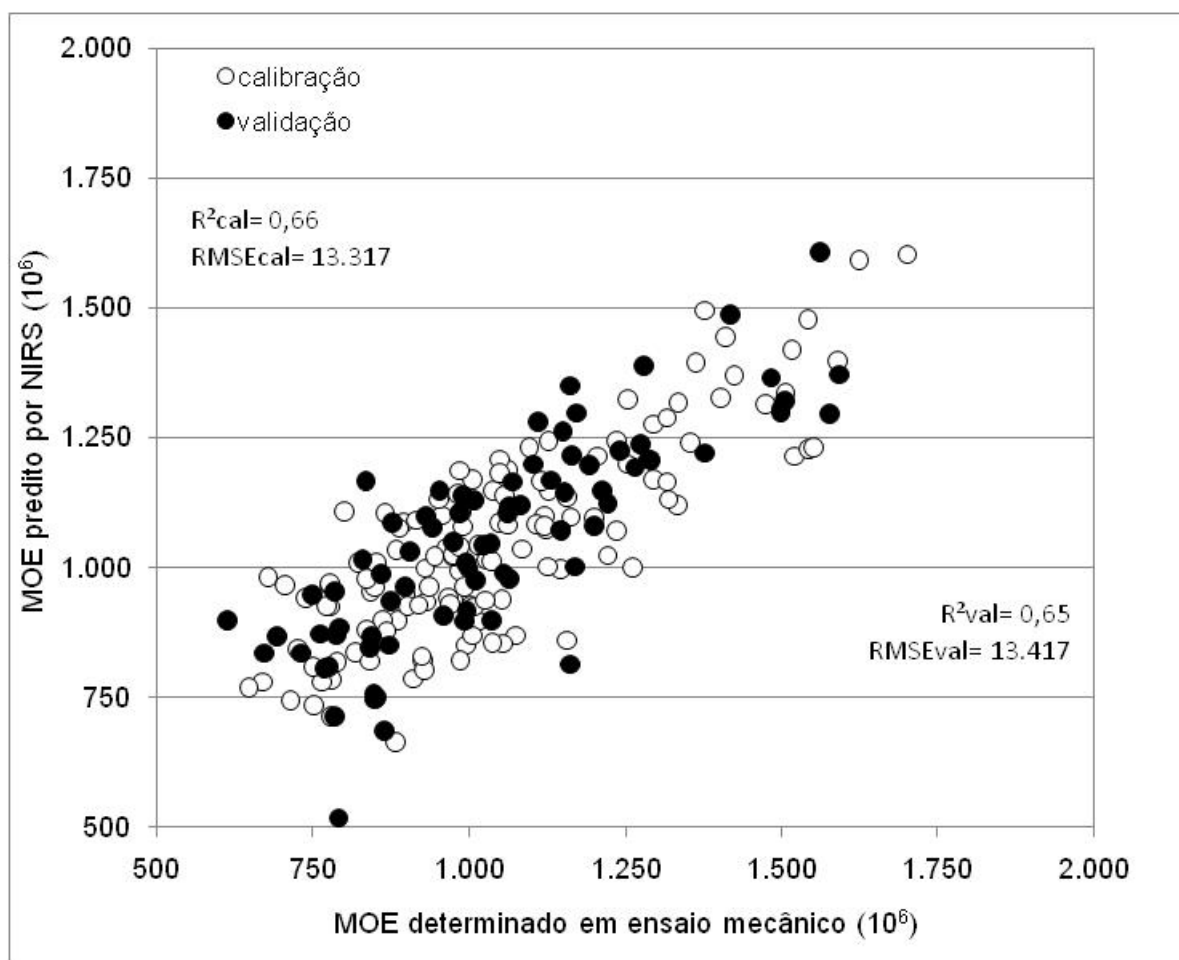


FIGURA 21 - VALORES DE MÓDULO DE ELASTICIDADE MEDIDOS POR MÉTODO TRADICIONAL E VALORES PREDITOS POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO.

FONTE: O autor (2010).

5.2.6 Calibração para Módulo de Ruptura (MOR)

Na Tabela 9 estão demonstrados os valores para a calibração do modelo para MOR na face radial. Para os valores de MOR o coeficiente de determinação da calibração foi igual a 0,63 e o coeficiente de determinação da validação foi de 0,437 para o maior RDP(1,40) para as 224 amostras.

Tabela 9 - Calibrações para MOR (face radial)

Rotina	trat. mat.	outliers	R ² c	RMSEC	R ² v	RMSEV	LV	RPD
1	-		0,360	131,0	0,350	132,8	3	1,24
2	-	5	0,570	102,0	0,494	111,0	8	1,48
3	-	5	0,546	104,9	0,514	109,5	5	1,50
1	snv + 1 d		0,397	127,4	0,354	131,8	3	1,25
2	snv + 1 d	3	0,569	102,4	0,469	114,2	8	1,44
3	snv + 1 d	3	0,537	106,0	0,478	112,0	4	1,47
4	snv + 1 d	3	0,632	94,8	0,437	116,9	9	1,40

R²c - coeficiente de determinação da calibração; R²v - coeficiente de determinação da validação; RMSEC - erro padrão da calibração; RMSEV - erro padrão da validação; LV - número de variáveis latentes; *Outlier* - número de amostras descartadas; % - porcentagem de outliers; RPD - relação da desvio do desvio; 1d - primeira derivada; snv= Standard normal variate.

FONTE: O autor (2010).

Schimleck *et al.*, (2001) estudaram 69 amostras de *Eucalyptus delegatensis* provenientes de florestas nativas em Victória, Austrália e obtiveram para a tensão de ruptura esses pesquisadores desenvolveram calibrações com R² de 0,78 e erro padrão de predição de 10,9 MPa.

So *et al.* (2002) ajustaram boas calibrações para estimar a tensão de ruptura (R²=0,88) em ensaio de flexão em madeiras de *Pinus taeda* L. com idade variando entre 15 e 55 anos.

Kelley *et al.* (2004b) avaliaram seis tipos de madeira (*Pinus taeda*, *Pinus palustris* Mill., *Pinus elliotti* Engelm., *Pinus echinata* Mill, *Pinus ponderosa* Dougl. Ex Laws e *Pseudotsuga menziesii*) com idades entre 26 e 60 anos. Os autores ajustaram calibrações para a estimativa da tensão de ruptura, para calibrações e validações com R² entre 0,85 e 0,90.

Segundo Ribeiro (2009) na predição do MOR por meio do infravermelho próximo pode-se observar que os coeficientes de determinação foram baixos considerando um número pequeno de fatores, e nem sempre foi possível a validação do modelo. Ainda segundo o mesmo autor ao submeter as faces da madeira de *Eucalyptus* aos ensaios de NIRS, notou-se que para a face tangencial, que havia sido a melhor face para a predição das outras propriedades, é possível montar um modelo de calibração com R² de 0,52, utilizando três fatores, pela técnica do PLS, embora não se possa validar esse modelo, por falta de um maior número de amostras no conjunto teste, com maior amplitude de dados.

Já para as faces transversal e radial é possível fazer a validação do modelo com amostras externas. A face transversal do *Eucalyptus* permitiu uma calibração para o modelo com quatro fatores, R^2 de 0,98 para a calibração e 0,39 para a validação em amostras externas. A face radial do *Eucalyptus* permitiu uma calibração para o modelo com quatro fatores, R^2 de 0,82 para a calibração e de 0,28 para a validação cruzada, e 0,37 para a validação em amostras externas (Ribeiro, 2009).

A Figura 21 demonstra o modelo de calibração para os valores de MOR preditos versus os determinados pelos ensaios mecânicos.

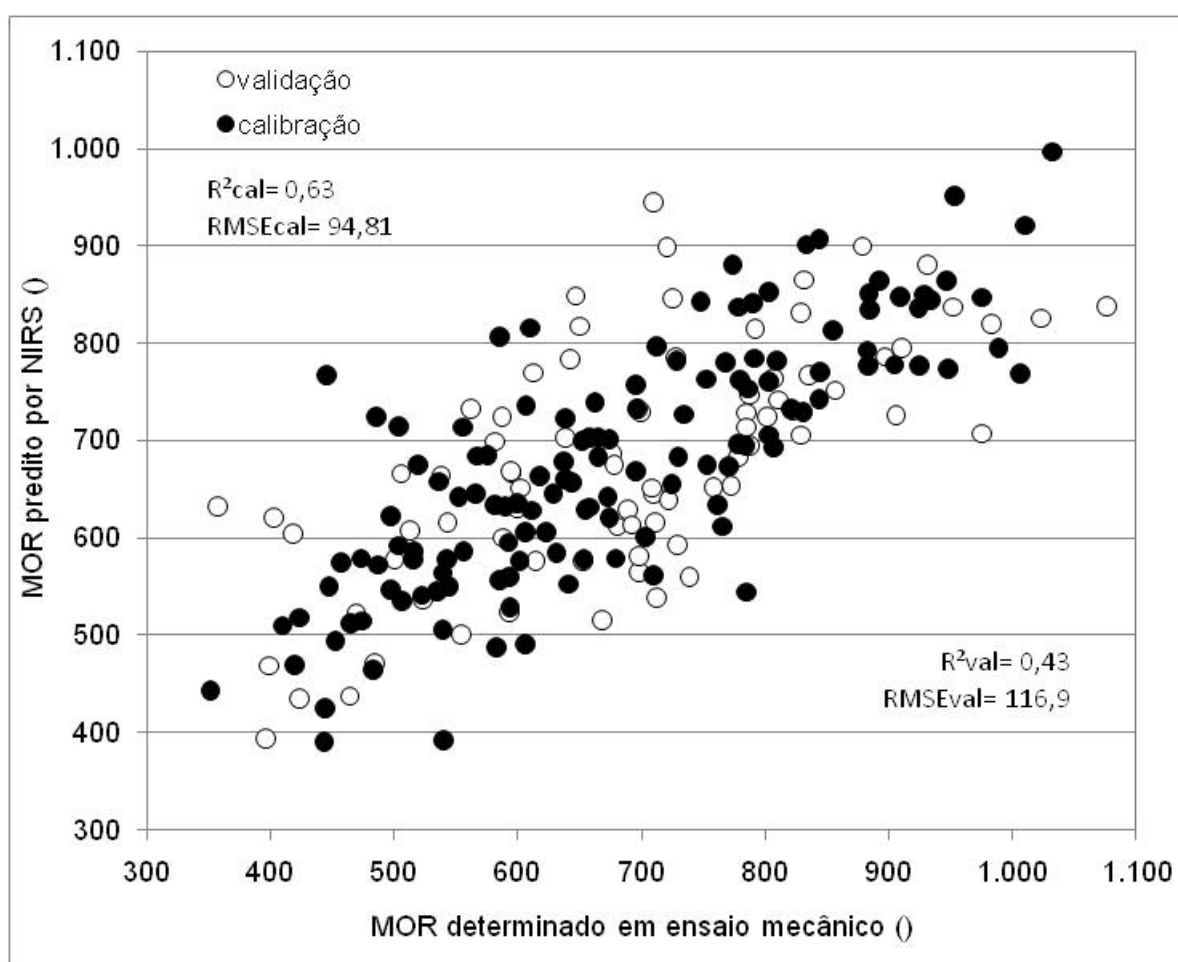


FIGURA 22 - VALORES DE MÓDULO DE RUPTURA MEDIDOS POR MÉTODO TRADICIONAL E VALORES PREDITOS POR ESPECTROSCÓPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO.

FONTE: O autor (2010).

Rials *et al.* (2002) avaliando o módulo de ruptura em painéis MDF , conforme a norma ASTM (1999), produzidos com 13 mm de espessura, densidade de $0,81 \text{ g/cm}^3$, teores de parafina de 0% e 1%, e teores de resina

uréia-formaldeído e melamina-uréia-formaldeído de 5%, 10% e 15% encontraram a raiz quadrada do erro de predição(RMSEP) de 3,55 MPa e coeficiente de determinação da predição de 0,82 utilizando apenas duas variáveis latentes e sem aplicação de pré-tratamentos nos espectros.

Observou-se que ao predizer as propriedades de massa específica MOE e MOR para *Eucalyptus grandis* por meio do Infravermelho Próximo, a face que melhor apresentou resultados foi a face radial (THUMM e MEDER (2001); GIELINGER *et al.* (2004);SCHIMLECK *et al.* (2006) citados por HEIN, 2008).

Considerando todos os resultados para as calibrações podemos destacar que as variações nas propriedades da madeira decorrentes da idade da árvore, transição cerne/alburno, transição madeira juvenil/adulta e, ainda, lenho tardio/inicial resultam em variabilidade na resposta espectral de sua superfície. Considerando-se que tais transições implicam em variações simultâneas na composição química e na estrutura anatômica da madeira, modelos de calibração univariados - quando apenas um comprimento de onda é utilizado - podem ter sua capacidade de predição prejudicada devido a interferências não consideradas no momento dos ajustes. No entanto, como a resposta espectral se apresenta como resultante dessas mudanças, os modelos multivariados são capazes de compensá-las intrinsecamente, contando que a amostragem seja suficientemente grande para conter combinações entre os diversos níveis das variáveis. Tal compensação é geralmente necessária e eficiente na análise espectrométrica de misturas de compostos em solução (Abrahão, 2005).

Variações no teor de umidade e na cor devido à foto-oxidação das camadas superficiais da madeira também podem gerar interferências na acurácia dos modelos. Mais uma vez, tais variações fazem parte daquelas interferências que são compensadas pela análise multivariada (Abrahão, 2005).

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados por este trabalho, pode-se concluir que:

- Os valores encontrados nas análises de para MOE, MOR ME12% e ME0%, estão dentro da média encontrada na literatura, 10502,04 MPa, 66,64 MPa, 0,4606 g/cm³ e 0,5265 g/cm³, respectivamente;
- As calibrações baseadas em regressão dos mínimos quadrados parciais para correlacionar espectros medidos no infravermelho próximo com a densidade básica e o módulo de elasticidade da madeira apresentaram estatísticas satisfatórias;
- Os resultados indicam que a utilização de ferramentas de otimização, como o tratamento matemático dos espectros, a detecção e descarte de amostras anômalas e a seleção de comprimentos de ondas, constituíram em procedimentos que otimizaram de forma expressiva os modelos preditivos para as propriedades.
- Modelos ajustados por regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS) a partir dos espectros originais apresentaram bons coeficientes de determinação para estimativa da elasticidade e da resistência ao módulo de ruptura e para a massa específica a 0% da madeira de *Eucalyptus grandis* ($R^2_{cal} = 0,66$, $R^2_{val} = 0,65$ para MOE, $R^2_{cal} = 0,63$, $R^2_{val} = 0,43$ para MOR, $R^2_{cal} = 0,78$, $R^2_{val} = 0,74$ para ME0%);
- Os valores preditos para as propriedades analisadas são praticamente idênticos aos valores obtidos nos métodos de referência indicando a técnica NIR para esse fim.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

ABPM, Associação Brasileira de Preservadores de Madeira, 1985. Madeira: o que é e como pode ser processada e utilizada – N° 36, São Paulo, 188p.

ABRAHÃO, C. P. **Estimativa de algumas propriedades da madeira de *Eucalyptus urophylla* por espectroscopia**. 194 f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2005.

ACUNA, M. A. **Wood Properties and Use of Sensor Technology to Improve Optimal Bucking and Value Recovery of Douglas-fir**. 166f. **Doctor of Philosophy in Forest Engineering**. CHAPTER 3: USE OF NEAR INFRARED SPECTROSCOPY AND MULTIVARIATE ANALYSIS TO PREDICT WOOD DENSITY OF DOUGLAS-FIR FROM CHAIN SAW CHIPS. A DISSERTATION submitted to Oregon State University. 2006.

ADORNO, M. C.; GARCIA, J. N. Correlações lineares entre as principais características tecnológicas da madeira de clones de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla*. **SCIENTIA FORESTALIS**. n. 63, p. 44-53, jun. 2003

ANDRADE, C. R. **Uso da espectroscopia no infravermelho próximo para avaliar propriedades da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus***. 76f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

ARAUJO, H. J. B de. **Agrupamento das espécies madeireiras ocorrentes em pequenas áreas sob manejo florestal do projeto de colonização Pedro Peixoto(AC) por similaridades das propriedades físicas e mecânicas**. 184f. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo. Piracicaba. 2002.

ARAÚJO, M. A. **Monitoramento de processos em tempo real via espectrofotometria no infravermelho próximo**. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes, Aracaju, 2007.

ASTM. American Society for Testing and Materials. Standard methods of testing small clear specimens of timber: D143-94. Philadelphia, PA, 1995.

BAILLERES, H.; DAVRIEUX, F.; HAM-PICHAVANT, F.. Near infrared analysis as a tool for rapid screening of some major wood characteristics in a eucalyptus breeding program. **Forestry Science**, v.59, p.479-490, 2002.

BARCELLOS, D. C. **Caracterização do carvão vegetal através do uso de espectroscopia no infravermelho próximo**. 162f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais. 2007.

BARRICHELO, L. E. G.; BRITO, J. O.; MIGLIORINI, A. J. Estudo da variação longitudinal da densidade básica de *Eucalyptus* spp. **Silvicultura**, v.8, n.28, p.726-31, 1983.

BARROS, J. W. D. **Planejamento da qualidade do preparo do solo mecanizado para a implantação de florestal de *Eucalyptus* spp utilizando o método do desdobramento da função da qualidade (QFD)**. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo. Piracicaba, 2001.

BAUER, L. A. F. **Materiais de Construção**. 2 ed. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Rio de Janeiro. 1985. 705p.

BELTRAME, R. **Determinação das deformações residuais longitudinais decorrentes das tensões de crescimento em *Eucalyptus* spp**. 81f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria. 2010.

BERGER, R. **Crescimento e qualidade da madeira de um clone de *Eucalyptus saligna* Smith sob o efeito do espaçamento e da fertilização.** 126p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2000.

BERGER, R.; et al. Efeito do espaçamento e da fertilização sobre o crescimento e qualidade da madeira de um clone de *Eucalyptus saligna* Smith. In: **Simpósio latino-Americano sobre Manejo Florestal**, 1., Santa Maria. 209-236p. 2000.

BERGERA, G., JARÉN, C., ARAZURI, S. Introducción a la espectroscopia de infrarrojo cercano em la horticultura. www.horticom.com, **Tecnología Poscosecha**. 58 a 63p. 2006.

BODIG, J. & JAYNE, B. **Mechanics of wood and wood composites**. Nova York: Van Nostrand Reinhold Company Inc., 712p. 1982.

BRASIL, M. A. M.; VEIGA, R. A.A ; TIMONI, J. L. Erros na determinação da densidade básica da madeira. **Cerne**, v.1, n.1, Lavras, p.55-57. 1994.

BUSNARDO, C. A.; GONZAGA, J. V.; FOELKEL, C. E. B.; MENOCELLI, S. Em busca da qualidade ideal da madeira do eucalipto para produção de celulose, IV. Altura ideal de amostragem para avaliação da densidade média para árvores de *Eucalyptus grandis*. **Relatório Técnico**. Guaíba: Riocell S. A. 18p. 1987.

CALORI, J. V. e KIKUTI, P. Propriedades físicas e mecânicas da madeira de *Eucalyptus dunnii* aos 20 anos de idade. In: CONFERÊNCIA IUFRO SOBRE SIVICULTURA E MELHORAMENTO DE EUCALIPTOS, 3., 1997. **Anais...** Salvador: EMBRAPA/ SIF/ IPEF, p. 321-326. 1997.

CALDEIRA, A. F.; ROCHA, A. P. da; SANTOS, C. V. C.; FERREIRA, F. C.; PATELLI, J. E.; CALVOSA, P. S. P.; SACON, V. Online near infrared spectroscopy: innovation in the VCP wood yard. **NIR News**, v.19, n.4, p.4-6, 2008.

CAMPOS, A. C. M. **Carvão de *Eucalyptus*: Efeito dos parâmetros da pirólise sobre a madeira e seus componentes químicos e predição da qualidade pela espectroscopia NIR**.118f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

CARNEIRO. M. **Classificação de Lâminas de Madeira de *Pinus Spp* por Espectroscopia Óptica**. 97f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2008.

CARVALHO, H. G. **Efeito da idade de corte da madeira e de variáveis de refino nas propriedades da celulose kraft branqueada de eucalipto**. 104f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa (MG), 1997.

CASTELO, P. A. R. **Avaliação da qualidade de *Pinus taeda* em diferentes sítios de crescimento e espaçamento, através do método não destrutivo de emissão de ondas de tensão**. 151f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal), Universidade Federal do Paraná, 2007.

CHIES, D. **Influência do espaçamento sobre a qualidade e o rendimento da Madeira serrada de *Pinus taeda* L.** 123 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2005.

CORRER, C. J.; CORDEIRO, G.; GASPARETTO, J.; PERALTA-ZAMORA, P.;PANTAROLO, R. Determinação de Ácido Kójico em Produtos Farmacêuticos por Espectroscopia UV-Vis e Processo de Calibração Multivariada. **Acta Farm. Bonaerense**. vol 24 (3): 416-420 (2005).

CRUZ, C.R.; LIMA, J.T.; MUNIZ, G.I.B. Variações dentro das árvores e entre clones das propriedades físicas e mecânicas da madeira de híbridos de *Eucalyptus*. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v.64, n.1, p.33-47, 2003.

DANVIND, J. **Systems to dynamically measure shape changes in wooden sample sticks to determine shrinkage, twist, crook, bow, MOE and Poisson's ratio**. 1999. Dissertação (Mestrado) - Lulea University of Technology, Lulea, 1999.

DELLA LUCIA, R. D. M.; VITAL, B. R. Propriedades físicas da madeira de três regiões do tronco de *Eucalyptus saligna* Sm. **Revista Árvore**, Viçosa, V.7,n1,p 71-75, 1983.

DELWICHE, S. R.; REENES, J. B. The effect of spectral pretreatments on the pls modeling of agricultural products. **Near Infrared Spectroscopy Journal**, v.12, p. 177-182, 2004.

DURLO, M. A. **Tecnologia da madeira: peso específico**. Santa Maria: UFSM/CEPEF/FATEC. 29 p. (Serie Técnica, 8). 1991.

FERREIRA, M. Estudo da variação da densidade básica da madeira de *Eucalyptus alba* Reiw e *Eucalyptus saligna* Smith. **IPEF** .n.1, p.83-96, 1970.

FERREIRA, G. W. **Qualidade da celulose kraft-antraquinona de *Eucalyptus dunnii* Maiden plantado em cinco espaçamentos em relação ao *Eucalyptus grandis* Hill ex-Maiden e *Eucalyptus saligna* Smith**. 153f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais)-Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 1996.

FUENZALIDA, C. M.S. **Determinación de peso específico y de algunas propiedades biometricas en *Eucalyptus globulus* (Labill) como materia prima pulpable**. Memória para obter o título de Professor de Engenharia da Madeira. Universidad de Chile Facultad de Ciencias Forestales. Escuela de

Ciencias Forestales. Departamento de Manejo de Recursos Forestales. Chile. f98, 2004.

FUJIMOTO, T.; KURATA, Y.; MATSUMOTO K.; TSUSHIKAWA, S. Application of near infrared spectroscopy for estimating wood mechanical properties of small clear and full length lumber specimens. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, n. 16, p. 529-537, 2008.

GHASEMI, J.; NIAZI, A.; LEARDI, R. Genetic-algorithm-based wavelength selection in multicomponent spectrometric determination by PLS: application on copper and zinc mixture. **Talanta**, v. 59. p. 311-317, 2003.

GINDL, W.; TEISCHINGER, A.; SCHWANNINGER, M.; HINTERSTOISSER, B. The relationship between Near Infrared Spectra of radial wood surfaces and wood mechanical properties. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Chichester, v.9, p.255-261, 2001.

GONÇALEZ, J. C.; BREDAS, L. C. S.; BARROS, J. F. M.; MACEDO, D. G.; JANIN, G.; COSTA, A. F.; VALE, A. T. Características tecnológicas das madeiras de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden e *Eucalyptus cloeziana* F. Muell visando ao seu aproveitamento na indústria moveleira. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 16, n. 3, p. 329-341. 2006.

GONÇALVES, F. G. **Avaliação da qualidade da madeira de híbrido clonal de *Eucalyptus urophylla* x *grandis* para produtos sólidos**. 169f. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, Espírito Santo, 2006

HASELEIN, C. R.; BERGER, R.; GOULART, M.; STHAL, J.; TREVISAN, R.; SANTINI, E.; LOPES, M. C. Propriedades de flexão estática da Madeira úmida e a 12% de umidade de um clone de *Eucalyptus saligna* Smith sob o efeito do espaçamento e da adubação. **Ciência Florestal**. V. 12, n. 2, Santa Maria, p.147-152. 2002.

HASELEIN, C. R.; LOPES, M. C.; SATINI, E. J.; LONGHI, S. J.; ROSSO, S.; FERNANDES, D. L. G.; MENEZES, L. F. Características tecnológicas da madeira de árvores matrizes de *Eucalyptus grandis*. **Ciência Florestal**, v. 14, n. 2, 145-155p. 2004.

HEIN, P. R. G. **Avaliação das propriedades da madeira de *Eucalyptus urophylla* por meio da espectroscopia no infravermelho próximo**. 88f. dissertação (Ciência e Tecnologia da Madeira) Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

HEIN, P. R. G.; CAMPOS, A. C. M.; LIMA, J. T.; CHAIX, G. Uso da espectroscopia para avaliação de densidade básica e propriedades colorimétricas da madeira de 14 espécies. In: ENCONTRO BRASILEIRO EM MADEIRAS E EM ESTRUTURAS DE MADEIRAS, 11., 2008, Londrina. **Anais do...** São Carlos: USP. Escola de Engenharia de São Carlos, 2008.

HEIN, P. R. G.; CAMPOS, A. C. M.; LIMA, J. T.; TRUGILHO, P. F.; CHAIX, G. Estimativa da resistência e da elasticidade à compressão paralela às fibras da madeira de *Eucalyptus grandis* e *E. urophylla* usando a espectroscopia no infravermelho próximo. **Scientia Forestales**, Piracicaba. V37, n82, p.119-129, jun. 2009.

HERBST JR., C. G.; MORTARI, C. R.; MÜLLER, E. I.; Análise exploratória aplicada no estudo de medicamentos contendo maleato de enalapril **Disc. Scientia**. Série: Ciências da Saúde, Santa Maria, v. 7, n. 1, p. 23-28, 2006. ISSN 1982-2111, 2006.

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S. A., **Madeira: Uso Sustentável na Construção Civil São Paulo** – 60p. 2003.

JESUS, R. M.; VITAL, B. R. Comparação entre densidades de matrizes e de clones de *Eucalyptus grandis*. **Árvore**, v. 10, n. 1, Viçosa: SIF, p. 82-90.1986.

JONES, P.D.; SCHIMLECK, L.R.; PETER, G.F. ; DANIELS, R.F.; CLARK, A. Nondestructive estimation of *Pinus taeda* L. wood properties for samples from a wide range of sites in Georgia. **Canadian Journal of Forest Research**, v.35, p.85-92, 2005.

KARAMAN, I. **Prediction of Extractives and Lignin Contents of Anatolian Black Pine (*Pinus nigra* Arnold. var *pallasiana*) and Turkish Pine (*Pinus Brutia* Ten.) Trees Using Infrared Spectroscopy and Multivariate Calibration**. 74f. A Thesis Submitted to the Graduate School of Engineering and Science of İzmir Institute of Technology in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of MASTER OF SCIENCE in Chemistry. İZMİR. Turkey. July 2008.

KELLEY, S.S.; RIALS, T.G.; SNELL, R.; GROOM, L.H.; SLUITER. Use of near infrared spectroscopy to measure the chemical and mechanical properties of solid wood. **Wood Science and Technology**, v.38, p.257-276, 2004a.

KELLEY, S.S.; RIALS, T.G.; GROOM, L.R.; SO, C-L. Use of Near Infrared Spectroscopy to predict the mechanical properties of six softwoods. **Holzforschung**, Berlin, v.58, p.252–260, 2004b.

KLOCK, U. **Qualidade da madeira juvenil de *Pinus maximinoi* H. E. Moore**. Curitiba, 275f. 2000. Tese (Doutorado em Ciências Florestais, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná).

KOLLMANN, F.F.P.; CÔTÉ JR. W. A. **Principles of Wood Science and Technology** – I Solid Wood. Nova York: Springer-Verlag, 1968.

LAZZARETTI, D. S.; REIS, E. R.; SERAFIM, K.; SOUZA, M H.; FRIZZO, S. M. B.; FOELKEL, C. E. B.; Variação radial da densidade básica em função da altura de árvores de *Eucalyptus globulus* e *Eucalyptus saligna*. 2003.

LEARDI, R.; SEASHOLTZ, M. B.; PELL, R. J. Variable selection for multivariate calibration using a genetic algorithm: prediction of additive concentrations in polymer films from Fourier transform-infrared spectral data. **Analytica Chimica Acta**, n. 461, p.189-200, 2002.

LIMA, I. L. DE; GARCIA, J. N. Influência do desbaste em propriedades físicas e mecânicas da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex-Maiden. **Revista Instituto Florestal**, São Paulo, v. 17, n. 2, p. 151- 160, 2005.

LISBÔA, C.D.J. **Estudo das tensões de crescimento em toras de *Eucalyptus grandis* Hill ex-Maiden**. Curitiba, 1993. 275p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná.

LOBÃO, M. S.; DELLA LUCIA, R. M.; MOREIRA, M. S. S.; GOMES, A. Caracterização das propriedades físico-mecânicas da madeira de eucalipto com diferentes densidades. **Revista Árvore**. v.28, n.6 p.889-894. 2004.

LOPES, M.C.; et al. Variação axial das propriedades da madeira de três espécies de coníferas precedentes de reflorestamento. In: CONGRESSO FLORESTAL ESTADUAL DO RIO GRANDE DO SUL, 8., 2000, Nova Prata. **Anais...**Nova Prata, 2000.

LOPES, M. C.; HASELEIN, C. R.; ROSSO, S.; FERNANDES, D. L. G. Propriedades mecânicas da madeira de árvores matrizes de *Eucalyptus grandis* no litoral do Rio Grande do Sul. In: **II Congresso Ibero-Americano de Pesquisa e Desenvolvimento de Produtos Florestais – I Seminário em Tecnologia da Madeira e Produtos Florestais Não-Madeiráveis**. Curitiba, 2002.

LOPES, M. C. **Agrupamento de árvores matrizes de *Eucalyptus grandis* em função das variáveis dendrométricas e das características tecnológicas da madeira**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria. 111p. 2003.

MAGALHÃES, W. L. E.; ZANGISKI, F.; KLEIN C. H.; HIGA, A. R. Uso da espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) para predição não-destrutiva de densidade básica da madeira de *Pinus taeda*. Colombo-PR: Embrapa Florestas, **Comunicado técnico n. 159**, 4 p., 2006.

MATOS, J. L. M. **Estudos sobre a produção de painéis estruturais de lâminas paralelas de *Pinus taeda* L.** Curitiba. Tese (Doutorado) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná: 117 p., 1997.

MEDER, R.; GALLAGHER, S.; MACKIE, K.L.; BÖHLER, H.; MEGLEN, R.R. Rapid Determination of the Chemical Composition and Density of *Pinus radiata* by PLS Modelling of Transmission and Diffuse Reflectance FTIR Spectra. **Holzforschung**, v.53, p.261–266, 1999.

MESSERSCHIMDT, I. **Análise quantitativa por espectroscopia no infravermelho médio empregando técnicas de reflectância e calibração multivariada.** 149 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1999.

MELO, J.E.; SIQUEIRA, M.J. (1992). Correlação entre propriedades físicas e mecânicas de madeiras da Amazônia. In: ENCONTRO BRASILEIRO EM MADEIRAS E EM ESTRUTURAS DE MADEIRA, 4., São Carlos, SP, **Anais**. São Carlos, USP, EESC, SET, LaMEM. v.1, p.67-76. 1992.

MILAGRES, F. R. Avaliação da madeira de híbridos de *Eucalyptus globulus* com *E. grandis* e *E. urophylla*, para a produção de celulose, utilizando a espectroscopia NIR. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo. Piracicaba, 2009.

MONTAGNA, R. G.; FERNANDES, P, S.; ROCHA, F. T.; FLORSHEIM, S. M. B.; COUTO, H. T. Z. Influência da desrrama artificial sobre o crescimento e a

densidade básica da madeira de *Pinus elliottii*. **Série Técnica IPEF**, v.9, n.27, p.35-46. 1993.

MOREIRA, W. S. **Relações entre propriedades físico-mecânicas e características anatômicas e químicas da madeira**. Tese (Doutorado em Ciências Florestais, Universidade Federal de Viçosa). Viçosa (MG), 1999, 107f.

MULLER, P. H., Mechanical stress-grading of structural timber. C.S.I.R. Timber Unit. Pretoria, 1980.

MUÑIZ, G. I. B. **Caracterização e desenvolvimento de modelos para estimar as propriedades e o comportamento na secagem da madeira de *Pinus elliottii* Engelm e *Pinus taeda* L.** Tese (Doutorado em Ciências Florestais) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1993.

NISGOSKI, S. **Espectroscopia no infravermelho próximo no estudo de características da madeira e papel de *Pinus taeda* L.** Tese (Doutorado em Ciência Florestais) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

O'NEILL, H.; TARIGO, F. Comportamiento en flexión de *E. grandis*, *P. taeda* y *P. elliottii* de madera de tamaño real y pequeñas probetas sin defectos. **Propiedades mecânicas – Productos Forestales – LATU** (xxxx).

OLIVEIRA, A. P. DE.; GOMES NETO, J. A.; FERREIRA, M. M. C. Uso da análise exploratória de dados na avaliação de modificadores químicos para determinação direta e simultânea de metais em álcool combustíveis por GFAAS. **Eclética Química**, vol 31, n. 01, 7 a 12p. 2006.

OLIVEIRA, J. T. S. Experiência mundial com a madeira de eucalipto. **Revista da madeira**. V.9, n. 54, Curitiba, 2001. p.98.

OLIVEIRA, J.T.S. & SILVA, J.C.R. Variação radial da retratibilidade e densidade básica da madeira *Eucalyptus saligna* Sm. **Revista Árvore**, v.27, n.3, p.381-385, 2003.

OLIVEIRA, J. T. S.; HELLMEISTER, J. C.; TAMZELLO FILHO, M. Variação do teor de umidade e da densidade básica na madeira de sete espécies de eucalipto. **Revista Árvore**, v.29, n.1. p.115-127, 2005.

OLIVEIRA, F. C. C. **Modelos de calibração multivariada associados a espectroscopia vibracional para análise de misturas diesel- óleos vegetais.** 120f. Dissertação (mestrado em Química), Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

OLIVEIRA, J. S. **Avaliação da qualidade de biodiesel por espectroscopias FTIR e FTNIR associadas a quimiometria.** 81f. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade de Brasília. Brasília. 2007.

PÁDUA, F. A. **Amostragem para avaliação da Densidade básica da madeira de um Híbrido de *Eucalyptus grandis* W.Hill ex Maiden x *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake.** 99f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) Universidade de Lavras. 2009.

PALMA, H. A. L. Efeito da massa específica nas propriedades de flexão estática em compensados de *Pinus elliottii* Engelm. **Ciência Florestal**, v.9, n1, Santa Maria, 1999.p. 191-171.

PANSHIN, A.J.; DE ZEEUW, C. **Textbook of Wood technology, structure, identification, properties, and uses of the commercial woods of the United States and Canada.** 4.ed. New York, McGraw-Hill, 722p. 1980.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: Fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. V 14. N. 2, p. 198-219. 2003.

PEREZ, D. DA S.; GUILLEMAIN, A.; PETIT-CONIL, M. Alguns fatores que influenciam a estimação de propriedades da madeira e da polpa por

espectroscopia no infravermelho próximo. **Revista O Papel**. 2008, Artigo Técnico, 17 pág.

PONCE, R. H. Madeira serrada de eucalipto: desafios e perspectivas. In: **Seminário Internacional da Utilização de Eucalipto para Serraria**. São Paulo, p. 50-58. 1995.

QUEIROZ, S. C. S.; GOMIDE, J. L. Efeito das características anatômicas e químicas na densidade básica da madeira de clones híbridos de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla*. **O Papel**. 79-83p. 2003.

REZENDE, M. A.; SAGLIETTI, J. R. C.; CHAVES, R. Variação da massa específica básica da madeira de *Eucalyptus grandis* aos 8 anos de idade em função de diferentes níveis de produtividade. **Scientia Forestalis**. Piracicaba: IPEF, n.53, p. 71-78. 1998.

RIALS, T. G.; KELLEY, S. S.; SO, C-L. Use of advanced spectroscopic techniques for predicting the mechanical properties of wood composites. **Wood and Fiber Science**, v. 34, n.3, p.398-407, 2002.

RIBEIRO, P. G. **Utilização de Técnicas não Destrutivas para Caracterização de madeiras de *Pinus Caribaea* Var. *Hondurensis* e de *Eucalyptus grandis***. 114f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) Universidade de Brasília. Brasília. 2009.

ROCHA, M. P. ***Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden e *Eucalyptus dunii* Maiden como fontes de matéria-prima para serrarias**. 186f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2000.

RODRIGUES, R. A. D. **Variabilidade de propriedades físico-mecânicas em lotes de madeira serrada de eucalipto para a construção civil**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Madeiras. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, São Paulo, 2002. 84p.

RUY, O. F.; FERREIRA, M.; TOMAZELLO FILHO, M. Variação da qualidade da madeira entre grupos fenotípicos de clones de *Eucalyptus urophylla* S.T. Blake da Ilha de Flores, Indonésia. **SCIENTIA FORESTALIS**. n. 60, p. 21-27, dez. 2001.

SAMISTRARO, G. **Previsão das propriedades químicas da polpa e papel Kraft por espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR) e regressão de mínimos quadrados parciais (PLS)**. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias,. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2008.

SANTINI, E. J., HASELEIN, C. R., GATTO, D. A. Análise comparativa das propriedades físicas e mecânicas da madeira de três coníferas de florestas plantadas. **Ciência Florestal**, v.10, n.4, Santa Maria, p.85-93. 2000.

SANTINI JUNIOR, L.; LIMA, I. L.; LONGUI, E. L.; FLORSHEIM, S. M. B. Efeito da fertilização na variação da densidade básica e dimensões das fibras em função da posição radial na árvore de *Eucalyptus grandis*. III Seminário de Iniciação Científica do Instituto Florestal, 2009.

SANTOS, J. A. **Estudo de modelos e caracterização do comportamento mecânico da madeira**. Guimarães, Tese de Doutorado, Universidade do Minho, Departamento de Engenharia Mecânica. Portugal. 300 pág. 2007.

SANTOS, P. E. T. **Avaliação de características tecnológicas de madeira para serraria em progênes de polinização aberta de eucalipto e implicações para o melhoramento genético**. 174f. Tese (Doutorado em Agronomia), Escola Superior “Luiz de Queiroz”. Piracicaba, 2002.

SANTOS, P. E. T.; GERALDI, I. O.; GARCIA, J. N. Estimativa de parâmetros genéticos de propriedades físicas e mecânicas da madeira em *Eucalyptus grandis*. **Scientia Forestalis**. n.63, p.54-64, 2003.

SANTOS, E. S E BALLARIN A. W. Correlações entre os módulos de elasticidade à compressão paralela às fibras e à flexão para algumas espécies de Eucalipto. VIII Encontro Brasileiro em Madeiras e em Estruturas de Madeira Uberlândia – julho de 2002.

SANTOS, J, A.; SANTOS, J.; BORRALHO, N.; ARAÚJO, J. Caracterização das potencialidades de utilização da madeira de híbridos de eucalipto. **Silva Lusitana**, 16(1): 63-81, 2008.

SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. Smoothing and differentiation of data by simplified least-squares procedures, **Analytical Chemistry**. Washington, n. 36, p. 1627-1639, 1964.

SCANAVACA JÚNIOR, L. **Caracterização silvicultural, botânica e tecnológica do *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake e de seu potencial para utilização em serraria**. 108 p. Dissertação (Mestrado e Ciências Florestais). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba. 2001.

SCANAVACA JUNIOR, L.; GARCIA, J. N. Determinação das propriedades físicas e mecânicas da madeira de *Eucalyptus urophylla*. **Scientia Forestalis**. n.65, p.120-129. 2004.

SCHIMLECK, L.R.; MICHELL, A.J.; RAYMOND, C.A.; MUNERI, A. Estimation of basic density of *Eucalyptus globulus* using near-infrared spectroscopy. **Canadian Journal Forestry Resource**, v.29, n.2, p.194-201, 1999.

SCHIMLECK, L. R.; EVANS, R.; ILLIC, J. Estimation of *Eucalyptus delegatensis* wood properties by near-infrared spectroscopy. **Canadian Journal of Forest Research**. Canadá, v.31, n.10, p.1671-1675, 2001.

SCHIMLECK, L. R.; JONES, G. F.; PETER, G. F.; DANIELS, R. F.; CLARK, A. Success in using near infrared spectroscopy to estimate wood properties of *Pinus*

taeda radial strips not due to autocorrelation. **Near Infrared Spectroscopy**. 13, 47–51 (2005).

SENA, M., M.,DE.; POPPI, R., J., ;FRIGHETTO, R. T. S.; VALARINI, P. J. Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análises de solos. **Química Nova** 23 (4), 547-556p. 2000.

SERPA, P. N.; VITAL, B. R.; DELLA LUCIA, R. M.; PIMENTA, A. S. Avaliação de algumas propriedades da madeira de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Pinus elliottii*. **Revista Árvore**, v.27.n5. p.723-733, 2003.

SHIMOYAMA, V.R. DE S.; BARRICHELO, L.E.G. Densidade básica da madeira, melhoramento e manejo florestal. **INSTITUTO DE PESQUISAS E ESTUDOS FLORESTAIS**. ESALQ/USP. DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS FLORESTAIS. SÉRIE TÉCNICA. v.6 n.20 p.1 – 22.1989.

SILVA, J. C. **Caracterização da Madeira de *Eucalyptus grandis* Hill Ex. Maiden, de Diferentes Idades, Visando a sua Utilização na Indústria Moveleira**. Curitiba. 181f. Doutorado em Ciências Florestais: Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais. UFPR. Paraná. 2002.

SILVA, J. C.; MATOS, J. L. M.; OLIVEIRA, J. T. S.; EVANGELISTA, W. V. Influencia da idade e da posição ao longo do tronco na composição química da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden. **Revista Árvore**, v.29, n.3. p.455-460. 2005a.

SILVA, J. C.; MATOS, J. L. M.; OLIVEIRA, J. T. S.; EVANGELISTA, W. V. Influencia da idade e da posição radial na flexão estática da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden. **Revista Árvore**, v.29, n.5, p.795-799, 2005b.

SILVA, F. E. B.; SABIN, G. P.; MÜLLER, E. I.; FLORES, E. M. M.; FERRÃO, M. F. Aplicação da regressão por mínimos quadrados parciais por intervalo para otimização de métodos para quantificação de sulfametoxazol e trimetoprima em medicamentos. **XXVII ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE**

PRODUÇÃO. A energia que move a produção: um diálogo sobre integração, projeto e sustentabilidade. 1-11p. Foz do Iguaçu, 2007.

STANGERLIN, D. M.; CALEGARI, L.; SANTINI, E. J.; DOMINGUES, J. M. X.; GATTO, D. A.; MELO, R. R. Determinação do módulo de elasticidade em madeiras por meio de métodos destrutivo e não-destrutivo. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias** v.3, n.2, p.145-150, abr.-jun., 2008

STUMPP, E. **Ensaio físico-mecânicos das madeiras *Pinus elliottii*, *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis*, oriundas de florestas plantadas no Rio Grande do Sul.** 77f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria. 2000.

SO, C-L.; GROOM, L.H.; RIALS, T.G.; SNELL, R.; KELLEY, S.S.; MEGLIN, R. Rapid assessment of the fundamental property variation of wood. In: BIENNIAL SOUTHERN SILVICULTURAL RESEARCH CONFERENCE, 11., 2002, Asheville, NC. Proceedings... Asheville: USDA, Forest Service, 2002. p.176-180.

THYGESEN, L.G. Determination of dry matter content and basic density of Norway spruce by near infrared reflectance and transmission spectroscopy. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v.2, p.127-135, 1994.

TAIZ, L.; ZIEGER, E. **Fisiologia Vegetal.** Porto Alegre: Artmed, 2004.

TOMASELLI, I. Processing young *Eucalyptus*. In: The Future of Eucalypts for Wood Products. 2000, Launceston, Tasmania. **Proceedings...** Launceston, IUFRO, p. 167-174. 2000.

TOMAZELLO FILHO, M. Variação radial da densidade básica e da estrutura anatômica da madeira do *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus grandis*. **IPEF**. n.29, p.37-45, abr.1985.

TREVISAN, R.; HASELEIN, C. R.; MELO, R. R.; STANGERLIN, D. M.; BELTRAME, R.; GATTO, D. A.; CALEGARI, L.; Variação radial da massa específica básica da madeira de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden. **Revista Floresta**. v. 38, n. 3, jul./set. 2008.

TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; SIVA, J. R. M. da, MENDES. Análise qualitativa da usinagem da madeira do *Eucalyptus grandis* Hill. ex Maiden. In: CONFERÊNCIA IUFRO SOBRE SIVICULTURA E MELHORAMENTO DE EUCALIPTOS, 3., 1997. **Anais...** Salvador: EMBRAPA/ SIF/ IPEF, p. 32-36. 1997.

TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; MORI, F. A. Correlação canônica das características químicas e físicas da madeira de clones de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus saligna*. **Cerne**. v.9. n.1., 084-094p. 2003.

TUGILHO, P. F.; BIANCH, M. L.; ROSADO, S. C. DA S.; LIMA, J. T. Qualidade da madeira de clones de espécies e híbridos naturais de *Eucalyptus*. **Scientia Florestalis**. n. 73, 55-62p. março 2007.

TSOUMIS, G. **Science and technology of wood: structure, properties and utilization**. New York: Van Nastrnd Reinold, 1991. 494p.

VIA, B.K. **Modeling longleaf pine (*Pinus palustris* mill) wood properties using near infrared spectroscopy**. 141 f. Tese (Doctor of Philosophy) – Agriculture and Mechanical College, The School of Renewable Natural Resources, Louisiana State University, USA, 2004.

VIANA, L. **Uso da Espectroscopia no infravermelho próximo para predição das propriedades tecnológicas da madeira de *Eucalyptus***. 120f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal), Universidade Federal de Lavras, 2008.

ZBONAK, A.; BUSH, T. **Application of near-infrared spectroscopy to predict microfibril angle of 14-year-old *Pinus patula***. Paper presented in IUFRO

symposium “Wood structure and Properties ‘06”, Sielnica, Slovakia. 3-6 Sept. 2006.

ZENI, D. **Determinação de cloridrato de propranolol em medicamentos por escpetrocopia no infravermelho com calibração multivariada (PLS)**. 64f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Santa Maria, 2005.

WILLIAMS, P. C.; SOBERING, D. C. Comparison of commercial near infrared transmittance and reflectance instruments for analysis of whole grains and seeds. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v.1, p. 25-33, 1993.

WESTAD, F.; MARTENS, F. Variable selection in near infrared spectroscopy based on significance testing in partial least square regression. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**. Sussex, v. 8, p. 117- 124, 2000.

YAMADA, T.; YEH, T.F.; CHANG, H.M.; LI, L.; KADLA, J. F.; CHIANG, V. L. Rapid analysis of transgenic trees using transmittance near-infrared spectroscopy (NIR). **Holzforschung**, Vol.60, 24-28p. 2006.

YU, H.; ZHAO, R.; FU, F.; FEI, B.; JIANG, Z. Prediction of mechanical properties of Chinese *fir* wood by near infrared spectroscopy. **Front. For. China**. 4(3): 368–373p. 2009.